

COPOLYMER, METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME, AND RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION

Publication number: JP2003335826 (A)

Publication date: 2003-11-28

Inventor(s): NISHIMURA YUKIO; NISHIMURA ISAO

Applicant(s): JSR CORP

Classification:

- **international:** **G03F7/039; C08F4/32; C08F232/00; C08F234/02; G03F7/039; C08F4/00; C08F232/00; C08F234/00; (IPC1-7): C08F232/00; C08F4/32; C08F234/02; G03F7/039**

- **European:**

Application number: JP20020144897 20020520

Priority number(s): JP20020144897 20020520

Abstract of JP 2003335826 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a radiation-sensitive resin composition, particularly a copolymer useful as a resin component of the same, high in transparency to radiation; excellent in basic characteristics of a resist such as sensitivity, resolution, and pattern configuration; concurrently high in dry etching resistance and adhesion to the substrate; and excellent in developability and conservation stability. ; **SOLUTION:** The copolymer has a repeating unit derived from a monomer represented by 1-ethylcyclopentyl ester or by 2-ethyladamantan-2-yl ester, etc., of a carboxy group-containing norbornene compound; and another repeating unit derived from a lactone monomer represented by 2(5H)-furanone or by its derivative, etc. In the copolymer, the content of the former repeating unit accounts for more than 30 mol% of the repeating units in total. The radiation-sensitive resin composition contains the copolymer and a radiation-sensitive acid generator. ; **COPYRIGHT:** (C) 2004,JPO

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-335826
(P2003-335826A)

(43)公開日 平成15年11月28日(2003.11.28)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード*(参考)
C 0 8 F 232/00		C 0 8 F 232/00	2 H 0 2 5
4/32		4/32	4 J 0 1 5
234/02		234/02	4 J 1 0 0
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 38 頁)			
(21)出願番号	特願2002-144897(P2002-144897)	(71)出願人	000004178 J S R株式会社 東京都中央区築地五丁目6番10号
(22)出願日	平成14年5月20日(2002.5.20)	(72)発明者	西村 幸生 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ エスアール株式会社内
		(73)発明者	西村 功 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ エスアール株式会社内
		(74)代理人	100100985 弁理士 福沢 俊明
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 共重合体とその製造方法および感放射線性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 放射線に対する透明性が高く、感度、解像度、パターン形状等のレジストとしての基本特性に優れ、高いドライエッチング耐性と基板への高い密着性を両立でき、かつレジストとしての現像性および保存安定性にも優れた感放射線性樹脂組成物、特に当該感放射線性樹脂組成物における樹脂成分として有用な共重合体を提供する。

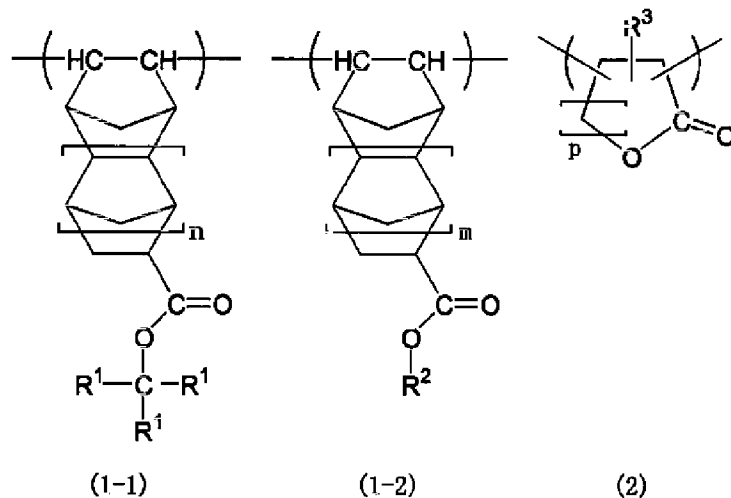
【解決手段】 共重合体は、カルボキシル基含有ノルボルネン系化合物の1-エチルシクロペンチルエステルや2-エチルアダマンタン-2-イルエステル等に代表される単量体由来する繰返し単位と、2(5H)-フラノンやその誘導体等に代表されるラクトン系単量体由来する繰返し単位とを有し、前者の繰返し単位の合計含有率が全繰返し単位の30モル%を超える共重合体からなる。感放射線性樹脂組成物は、該共重合体および感放射線性酸発生剤を含有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1-1)で表される繰り返し単位および下記一般式(1-2)で表される繰り返し単位の群から選ばれる少なくとも1種と、下記一般式(2)で表される繰り返し単位とを有し、一般式(1-1)で表される繰り返し単位と一般式(1-2)で表さ

れる繰り返し単位との合計含有率が全繰り返し単位に対して30モル%を超える、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)による重量平均分子量が1,000~300,000である共重合体。

【化1】

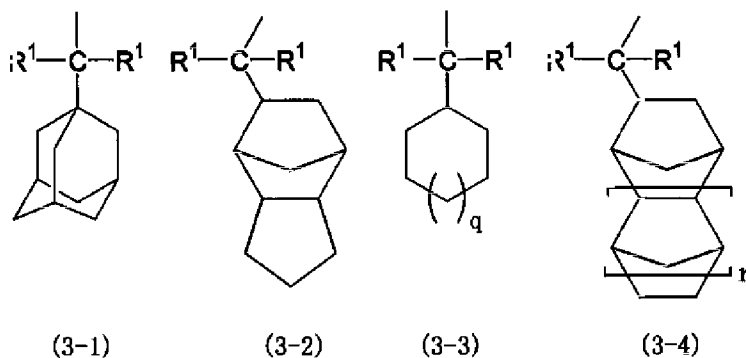


〔一般式(1-1)において、各 R^1 は相互に独立に炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体または炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を示し、かつ R^1 の少なくとも1つが該脂環式炭化水素基もしくはその誘導体であるか、あるいは何れか2つの R^1 が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子と共に炭素数4~20の2価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を形成し、残りの R^1 が炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を示し、 n は0~2の整数である。一般式(1-2)において、 R^2 は炭素数1~20の直鎖状もしくは分岐状の1価の有機基、炭素環もしくは複素環の脂環式骨格を有する炭素数4~20の1価の有機基〔但し、一般式

(1-1)における $-C(R^1)_2$ に相当する基を除く。〕、またはラクトン骨格を有する1価の有機基を示し、 m は0~2の整数である。一般式(2)において、 R^3 は水素原子、炭素数1~5の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、または炭素数1~5の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシル基を示し、 p は0~4の整数である。〕

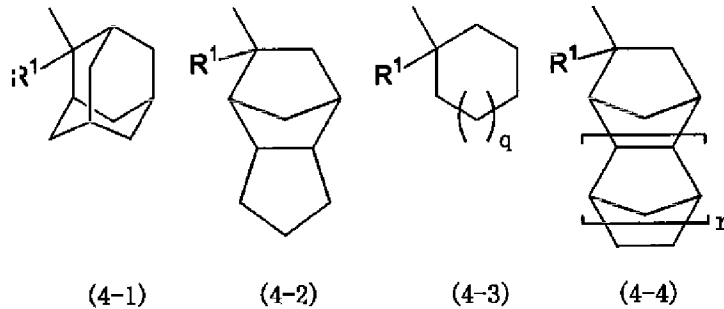
【請求項2】 一般式(1-1)における $-C(R^1)_2$ に相当する構造が下記式(3-1)~(3-4)で表される基および下記式(4-1)~(4-4)で表される基の群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする、請求項1に記載の共重合体。

【化2】



〔式(3-3)および(3-4)において、 q および r はそれぞれ0~2の整数である。〕

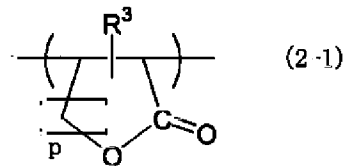
【化3】



〔式(4-3)および(4-4)において、qおよびrはそれぞれ0～2の整数である。〕

【請求項3】 一般式(2)で表される繰返し単位が下記一般式(2-1)で表される繰返し単位であることを特徴とする、請求項1に記載の共重合体。

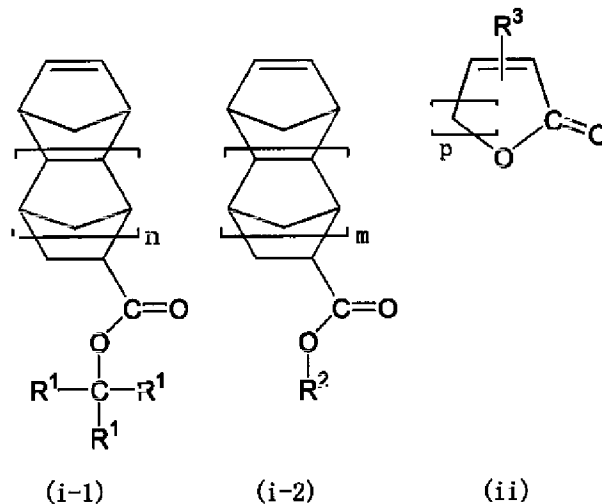
【化4】



〔一般式(2-1)において、R³は水素原子、炭素数1～5の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、または炭素数1～5の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシル基を示し、pは0～4の整数である。〕

【請求項4】 下記一般式(i-1)で表される化合物および下記一般式(i-2)で表される化合物の群から選ばれる少なくとも1種と、下記一般式(ii)で表される化合物とを、過酸化物を重合開始剤として重合することを特徴とする、請求項1に記載の共重合体の製造方法。

【化5】



〔各式中、R¹およびnは請求項1に記載の一般式(1-1)のそれぞれR¹およびnと同義であり、R²およびmは請求項1に記載の一般式(1-2)のそれぞれR²およびmと同義であり、R³およびpは請求項1に記載の一般式(2)のそれぞれR³およびpと同義である。〕

【請求項5】 (A)請求項1に記載の共重合体であって、それ自体アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性であり、酸の作用によりアルカリ可溶性となる共重合体、および(B)感放射線性酸発生剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、感放射線性樹脂組成物に関わり、さらに詳しくは、KrFエキシマレーザ

ーあるいはArFエキシマレーザ等の遠紫外線、電子線等の荷電粒子線、シンクロトロン放射線等のX線の如き各種の放射線を使用する微細加工に有用な化学増幅型レジストとして好適に使用することができる感放射線性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、より高い集積度を得るために、最近では0.20μm以下のレベルでの微細加工が可能ナリソグラフィ技術が必要とされている。しかし、従来のリソグラフィプロセスでは、一般に放射線としてi線等の近紫外線が用いられているが、この近紫外線では、サブクォーターミクロンレベルの微細加工が極めて困難であると言われている。そこで、0.20μm以下のレベルでの微細加工を可能とするために、より波長の

短い放射線の利用が検討されている。このような短波長の放射線としては、例えば、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、X線、電子線等を挙げることができるが、これらのうち、特にKrFエキシマレーザー（波長248nm）あるいはArFエキシマレーザー（波長193nm）が注目されている。このようなエキシマレーザーによる照射に適した感放射線性樹脂組成物として、酸解離性官能基を有する成分と放射線の照射（以下、「露光」という。）により酸を発生する成分（以下、「感放射線性酸発生剤」という。）とによる化学増幅効果を利用した組成物（以下、「化学増幅型感放射線性組成物」という。）が数多く提案されている。化学増幅型感放射線性組成物としては、例えば、特公平2-27660号公報には、カルボン酸のトープチルエステル基またはフェノールのトープチルカーボナート基を有する重合体と感放射線性酸発生剤とを含有する組成物が提案されている。この組成物は、露光により発生した酸の作用により、重合体中に存在するトープチルエステル基あるいはトープチルカーボナート基が解離して、該重合体がカルボキシル基あるいはフェノール性水酸基からなる酸性基を有するようになり、その結果、レジスト被膜の露光領域がアルカリ現像液に易溶性となる現象を利用したものである。

【0003】ところで、従来の化学増幅型感放射線性組成物の多くは、フェノール系樹脂をベースにするものであるが、このような樹脂の場合、放射線として遠紫外線を使用すると、樹脂中の芳香族環に起因して遠紫外線が吸収されるため、露光された遠紫外線がレジスト被膜の下層部まで十分に到達できないという欠点があり、そのため露光量がレジスト被膜の上層部では多く、下層部では少なくなり、現像後のレジストパターンが上部が細く下部にいくほど太い台形状になってしまい、十分な解像度が得られないなどの問題があった。その上、現像後のレジストパターンが台形状となった場合、次の工程、即ちエッチングやイオンの打ち込みなどを行う際に、所望の寸法精度が達成できず、問題となっていた。しかも、レジストパターン上部の形状が矩形でないと、ドライエッチングによるレジストの消失速度が速くなってしまい、エッチング条件の制御が困難になる問題もあった。一方、レジストパターンの形状は、レジスト被膜の放射線透過率を高めることにより改善することができる。例えば、ポリメチルメタクリレートに代表される（メタ）アクリレート系樹脂は、遠紫外線に対しても透明性が高く、放射線透過率の観点から非常に好ましい樹脂であり、例えば特開平4-226461号公報には、メタクリレート系樹脂を使用した化学増幅型感放射線性樹脂組成物が提案されている。しかしながら、この組成物は、微細加工性能の点では優れているものの、芳香族環をもたないため、ドライエッチング耐性が低いという欠点があり、この場合も高精度のエッチング加工を行うことが

困難であり、放射線に対する透明性とドライエッチング耐性とを兼ね備えたものとは言えない。

【0004】また、化学増幅型感放射線性組成物からなるレジストについて、放射線に対する透明性を損なわないで、ドライエッチング耐性を改善する方策の一つとして、組成物中の樹脂成分に、芳香族環に代えて脂肪族環を導入する方法が知られており、例えば特開平7-234511号公報には、脂肪族環を有する（メタ）アクリレート系樹脂を使用した化学増幅型感放射線性組成物が提案されている。しかしながら、この組成物では、樹脂成分が有する酸解離性官能基として、従来の酸により比較的解離し易い基（例えば、テトラヒドロピラニル基等のアセタール系官能基）や酸により比較的解離し難い基（例えば、トープチルエステル基、トープチルカーボネート基等のトープチル系官能基）が用いられており、前者の酸解離性官能基を有する樹脂成分の場合、レジストの基本物性、特に感度やパターン形状は良好であるが、組成物としての保存安定性に難点があり、また後者の酸解離性官能基を有する樹脂成分では、逆に保存安定性は良好であるが、レジストの基本物性、特に感度やパターン形状が損なわれるという欠点がある。さらに、この組成物中の樹脂成分には脂肪族環が導入されているため、樹脂自体の疎水性が非常に高くなり、基板に対する接着性の面でも問題があった。

【0005】さらに見方を変えると、今日知られているArFエキシマレーザーに代表される光源に適用される化学増幅型感放射線性組成物に用いられる代表的な樹脂には、メタクリル系、交互共重合系、付加重合系等があるが、それぞれの組成物には長所および短所が存在する。即ち、メタクリル系樹脂を用いた組成物は保存安定性や基板への密着性に優れる反面、ドライエッチング耐性（エッチング速度および表面平滑性）が劣り、交互共重合系樹脂を用いた組成物はドライエッチング耐性に優れる反面、レジストの保存安定性が劣り、さらに付加重合系樹脂を用いた組成物はドライエッチング耐性および保存安定性に優れる反面、基板に対する密着性が劣るという問題がある。そして、これらの組成物における長所と短所との兼ね合いから、現在では保存安定性と基板への密着性に優れるメタクリル系樹脂が主に用いられているが、さらに微細化が進行するとみられる半導体デバイスにとっては、その組成物のドライエッチング耐性の問題が大きな障壁となってくる。そこで、半導体素子における微細化の進行に対応しうる技術開発の観点から、遠紫外線に代表される短波長の放射線に適応可能な化学増幅型感放射線性組成物において、放射線に対する透明性が高く、しかもレジストとしての基本特性に優れた新たな樹脂成分の開発が重要な課題となっている。

【0006】また、新しい樹脂を用いた化学増幅型感放射線性組成物として、特開2002-82441号公報に、 α -アンゲリカラクトン、 α -メチレンブチロラク

トン等のラクトン骨格を有するモノマーに由来する繰返し単位と、(メタ)アクリレート、無水マレイン酸およびノルボルネンの群から選ばれる少なくとも1つのモノマーに由来する繰返し単位とを有する感光性ポリマー、および感放射線性酸発生剤を含有するレジスト組成物が提案されており、この組成物は、放射線に対する透明性、基板への密着性、ドライエッチング耐性、溶解コントラスト等が良好で、また露光後の加熱処理までの引き置き時にもレジスト被膜の周囲雰囲気に対する安定性が高いとされているが、特にドライエッチング耐性(エッチング速度および表面平滑性)の点では必ずしも十分とはいえない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、前記諸問題に鑑み、放射線に対する透明性が高く、感度、解像度、パターン形状等のレジストとしての基本特性に優れるのみならず、高いドライエッチング耐性(エッチング速度および表面平滑性)と基板への高い密着性を両立

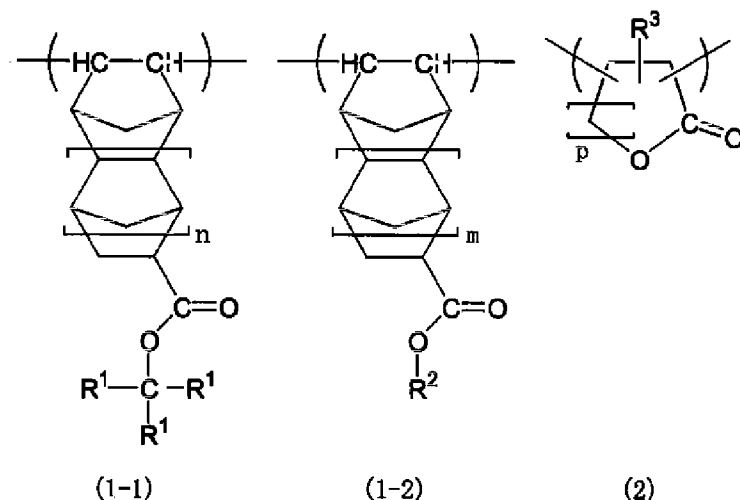
でき、かつレジストとしての現像性および保存安定性にも優れた感放射線性樹脂組成物、特に当該感放射線性樹脂組成物における樹脂成分として有用な共重合体、並びに当該共重合体の製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明によると、前記課題は、第一に、下記一般式(1-1)で表される繰返し単位および下記一般式(1-2)で表される繰返し単位の群から選ばれる少なくとも1種と、下記一般式(2)で表される繰返し単位とを有し、一般式(1-1)で表される繰返し単位と一般式(1-2)で表される繰返し単位との合計含有率が全繰返し単位に対して30モル%を超える、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)による重量平均分子量が1,000~300,000である共重合体によって達成される。

【0009】

【化6】



【0010】〔一般式(1-1)において、各R¹は相互に独立に炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体または炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を示し、かつR¹の少なくとも1つが該脂環式炭化水素基もしくはその誘導体であるか、あるいは何れか2つのR¹が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子と共に炭素数4~20の2価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を形成し、残りのR¹が炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を示し、nは0~2の整数である。

【0011】一般式(1-2)において、R²は炭素数1~20の直鎖状もしくは分岐状の1価の有機基、炭素環もしくは複素環の脂環式骨格を有する炭素数4~20の1価の有機基(但し、一般式(1-1)における-C

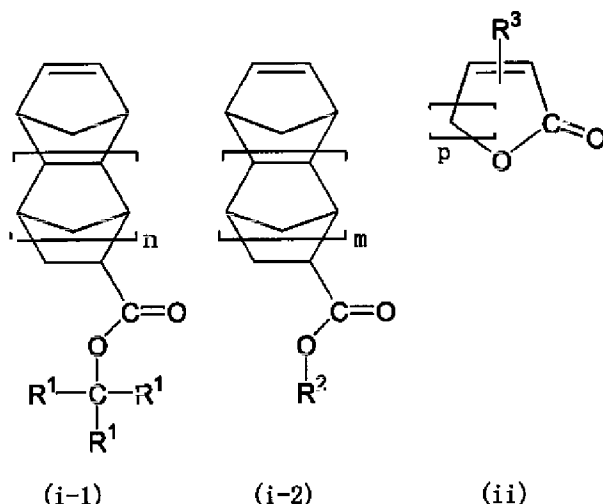
(R¹)に相当する基を除く。)、またはラクトン骨格を有する1価の有機基を示し、mは0~2の整数である。

【0012】一般式(2)において、R³は水素原子、炭素数1~5の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、または炭素数1~5の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシル基を示し、pは0~4の整数である。〕

【0013】本発明によると、前記課題は、第二に、下記一般式(i-1)で表される化合物および下記一般式(i-2)で表される化合物の群から選ばれる少なくとも1種と、下記一般式(ii)で表される化合物とを、過酸化物を重合開始剤として重合することの特徴とする、前記共重合体の製造方法によって達成される。

【0014】

【化7】



〔各式中、 R^1 および n は前記一般式 (1-1) のそれぞれ R^1 および n と同義であり、 R^2 および m は前記一般式 (1-2) のそれぞれ R^2 および m と同義であり、 R^3 および p は前記一般式 (2) のそれぞれ R^3 および p と同義である。〕

【0015】本発明によると、前記課題は、第三に、
(A) 前記共重合体であって、それ自体アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性であり、酸の作用によりアルカリ可溶性となる共重合体、および (B) 感放射線性酸発生剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物によって達成される。

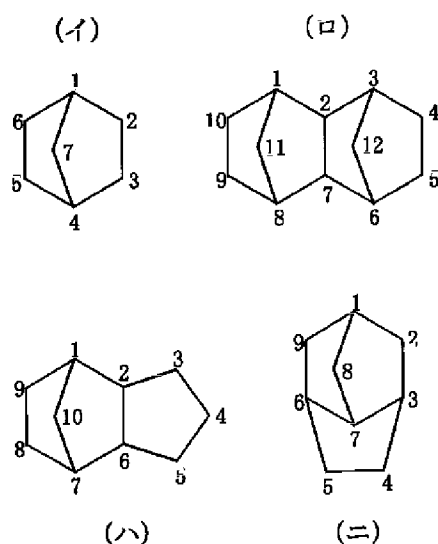
【0016】以下、本発明について詳細に説明する。
共重合体 (A)

本発明における共重合体は、前記一般式 (1-1) で表される繰返し単位 (以下、「繰返し単位 (1-1)」という。) および前記一般式 (1-2) で表される繰返し単位 (以下、「繰返し単位 (1-2)」という。) の群から選ばれる少なくとも 1 種と、前記一般式 (2) で表される繰返し単位 (以下、「繰返し単位 (2)」という。) とを有し、一般式 (1-1) で表される繰返し単位と一般式 (1-2) で表される繰返し単位との合計含有率が全繰返し単位に対して 30 モル%を超える、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) による重量平均分子量が 1,000~30,000 である共重合体 (以下、「共重合体 (A)」という。) からなる。

【0017】共重合体 (A) における繰返し単位 (1-1) および繰返し単位 (1-2) では、主鎖が有橋式炭化水素骨格を有するとともに、側鎖にも有橋式炭化水素骨格を有することができる。そこで、主な有橋式炭化水素骨格における炭素原子の位置番号を次に示す。

【0018】

〔化 8〕

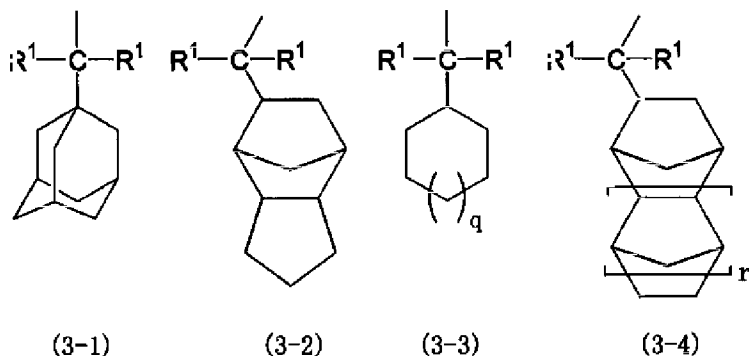


【0019】ここで、(イ) はビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン、(ロ) はテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}] ドデカン、(ハ) はトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン、(ニ) はトリシクロ [4. 2. 1. 0^{3,7}] ノナンである。以下における有橋式炭化水素骨格の命名は、これら (イ) ~ (ニ) に従うものとする。

【0020】一般式 (1-1) において、 R^1 の炭素数 4~20 の 1 価の脂環式炭化水素基および何れか 2 つの R^1 が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子と共に形成した炭素数 4~20 の 2 価の脂環式炭化水素基としては、例えば、アダマンタン、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}] ドデカン、トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン等の有橋式炭化水素類や、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等のシクロアルカン類等に由来する基；これらの基を、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、 t -ブチル基等の炭素数 1~4 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基の

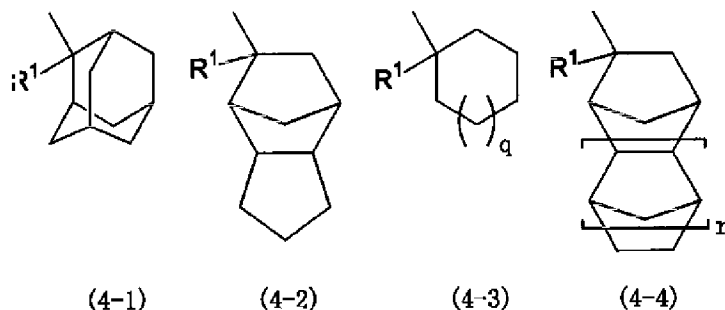
1種以上あるいは1個以上で置換した基等を挙げることができる。

【0021】また、前記1価または2価の脂環式炭化水素基の誘導体としては、例えば、ヒドロキシル基；カルボキシル基；オキシ基（即ち、=O基）；ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、4-ヒドロキシブチル基等の炭素数1～4のヒドロキシアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、t-ブトキシ基等の炭素数1～4のアルコキシ基；シアノ基；シアノメチル基、2-シアノエチル基、3-シアノプロピル基、4-シアノブチル基等の炭素数2～5のシアノアルキル基等の置換基を1種以上あるいは1個以上有する基を挙げることができる。



〔式(3-3)および(3-4)において、qおよびrはそれぞれ0～2の整数である。〕

【0025】また、何れか2つのR¹が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子と共に炭素数4～20の2価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を形



〔式(4-3)および(4-4)において、qおよびrはそれぞれ0～2の整数である。〕

【0027】一般式(1-1)において、-C(R¹)₃に相当する好ましい構造の具体例としては、1-メチルシクロペンチル基、1-メチル-2-ヒドロキシシクロペンチル基、1-メチル-3-ヒドロキシシクロペンチル基、1-メチル-2-シアノシクロペンチル基、1-メチル-3-シアノシクロペンチル基、1-エチルシ

ル。これらの置換基のうち、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ヒドロキシメチル基、シアノ基、シアノメチル基等が好ましい。

【0022】また、R¹の炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、t-ブチル基等を挙げることができる。これらのアルキル基のうち、メチル基、エチル基、n-プロピル基等が好ましい。

【0023】一般式(1-1)において、少なくとも1つのR¹が炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体である場合の-C(R¹)₃に相当する好ましい構造としては、例えば、下記式(3-1)～(3-4)で表される基等を挙げることができる。

【0024】
【化9】

成した場合の-C(R¹)₃に相当する好ましい構造としては、例えば、下記式(4-1)～(4-4)で表される基等を挙げることができる。

【0026】
【化10】

ロペンチル基、1-エチル-2-ヒドロキシシクロペンチル基、1-エチル-3-ヒドロキシシクロペンチル基、1-エチル-2-シアノシクロペンチル基、1-エチル-3-シアノシクロペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-メチル-3-ヒドロキシシクロヘキシル基、1-メチル-4-ヒドロキシシクロヘキシル基、1-メチル-3-シアノシクロヘキシル基、1-メチル-4-シアノシクロヘキシル基、1-エチルシクロヘキ

シル基、1-エチル-3-ヒドロキシシクロヘキシル基、1-エチル-4-ヒドロキシシクロヘキシル基、1-エチル-3-シアノシクロヘキシル基、1-エチル-4-シアノシクロヘキシル基等の1-アルキルシクロアルキル基およびその誘導体；

【0028】2-メチルアダマンタン-2-イル基、2-メチル-3-ヒドロキシアダマンタン-2-イル基、2-メチル-3-シアノアダマンタン-2-イル基、2-エチルアダマンタン-2-イル基、2-エチル-3-ヒドロキシアダマンタン-2-イル基、2-エチル-3-シアノアダマンタン-2-イル基、2-メチルビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル基、2-メチル-5-ヒドロキシビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル基、2-メチル-6-ヒドロキシビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル基、2-メチル-5-シアノビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル基、2-メチル-6-シアノビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル基、2-エチルビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル基、2-エチル-5-ヒドロキシビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル基、2-エチル-6-ヒドロキシビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル基、2-エチル-5-シアノビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル基、2-エチル-6-シアノビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル基、

【0029】4-メチルテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル基、4-メチル-9-ヒドロキシテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル基、4-メチル-10-ヒドロキシテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル基、4-メチル-9-シアノテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル基、4-メチル-10-シアノテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル基、4-エチルテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル基、4-エチル-9-ヒドロキシテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル基、4-エチル-10-ヒドロキシテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル基、4-エチル-9-シアノテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル基、4-エチル-10-シアノテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル基、8-メチルトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル基、8-メチル-4-ヒドロキシトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル基、8-メチル-4-シアノトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル基、8-エチルトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル基、8-エチル-4-ヒドロキシトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル基、8-エチル-4-シアノトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-

イル基等のアルキル置換有橋式炭化水素基およびその誘導体；

【0030】(ジメチル)(シクロペンチル)メチル基、(ジメチル)(2-ヒドロキシシクロペンチル)メチル基、(ジメチル)(3-ヒドロキシシクロペンチル)メチル基、(ジメチル)(2-シアノシクロペンチル)メチル基、(ジメチル)(3-シアノシクロペンチル)メチル基、(ジエチル)(シクロペンチル)メチル基、(ジエチル)(2-ヒドロキシシクロペンチル)メチル基、(ジエチル)(3-ヒドロキシシクロペンチル)メチル基、(ジエチル)(2-シアノシクロペンチル)メチル基、(ジエチル)(3-シアノシクロペンチル)メチル基、(ジメチル)(シクロヘキシル)メチル基、(ジメチル)(3-ヒドロキシシクロヘキシル)メチル基、(ジメチル)(4-ヒドロキシシクロヘキシル)メチル基、(ジメチル)(3-シアノシクロヘキシル)メチル基、(ジメチル)(4-シアノシクロヘキシル)メチル基、(ジエチル)(シクロヘキシル)メチル基、(ジエチル)(3-ヒドロキシシクロヘキシル)メチル基、(ジエチル)(4-ヒドロキシシクロヘキシル)メチル基、(ジエチル)(3-シアノシクロヘキシル)メチル基、(ジエチル)(4-シアノシクロヘキシル)メチル基、(ジメチル)(シクロヘプチル)メチル基、(ジメチル)(3-ヒドロキシシクロヘプチル)メチル基、(ジメチル)(3-シアノシクロヘプチル)メチル基、(ジエチル)(シクロヘプチル)メチル基、(ジエチル)(3-ヒドロキシシクロヘプチル)メチル基、(ジエチル)(4-ヒドロキシシクロヘプチル)メチル基、(ジエチル)(3-シアノシクロヘプチル)メチル基、(ジエチル)(4-シアノシクロヘプチル)メチル基等の(ジアルキル)(シクロアルキル)メチル基およびその誘導体；

【0031】(ジメチル)(アダマンタン-1-イル)メチル基、(ジメチル)(3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル)メチル基、(ジメチル)(3-シアノアダマンタン-1-イル)メチル基、(ジエチル)(アダマンタン-1-イル)メチル基、(ジエチル)(3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル)メチル基、(ジエチル)(3-シアノアダマンタン-1-イル)メチル基、(ジメチル)(ビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)メチル基、(ジメチル)(5-ヒドロキシビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)メチル基、(ジメチル)(6-ヒドロキシビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)メチル基、(ジメチル)(5-シアノビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)メチル基、(ジメチル)(6-シアノビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)メチル基、(ジエチル)(ビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)メチル基、(ジ

エチル) (5-ヒドロキシビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)メチル基、(ジエチル) (6-ヒドロキシビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)メチル基、(ジエチル) (5-シアノビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)メチル基、(ジエチル) (6-シアノビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)メチル基、

【0032】(ジメチル) (テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル)メチル基、(ジメチル) (9-ヒドロキシテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル)メチル基、(ジメチル) (10-ヒドロキシテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル)メチル基、(ジメチル) (9-シアノテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル)メチル基、(ジメチル) (10-シアノテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル)メチル基、(ジエチル) (テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル)メチル基、(ジエチル) (9-ヒドロキシテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル)メチル基、(ジエチル) (10-ヒドロキシテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル)メチル基、(ジエチル) (9-シアノテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル)メチル基、(ジエチル) (10-シアノテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル)メチル基、(ジメチル) (トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル)メチル基、(ジメチル) (4-ヒドロキシトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル)メチル基、(ジメチル) (4-シアノトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル)メチル基、(ジエチル) (トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル)メチル基、(ジエチル) (4-ヒドロキシトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル)メチル基、(ジエチル) (4-シアノトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル)メチル基等のジアルキル置換・有橋式炭化水素基置換メチル基およびその誘導体；

【0033】(メチル) (ジシクロペンチル)メチル基、(メチル) [ジ(2-ヒドロキシシクロペンチル)]メチル基、(メチル) [ジ(3-ヒドロキシシクロペンチル)]メチル基、(メチル) [ジ(2-シアノシクロペンチル)]メチル基、(メチル) [ジ(3-シアノシクロペンチル)]メチル基、(エチル) (ジシクロペンチル)メチル基、(エチル) [ジ(2-ヒドロキシシクロペンチル)]メチル基、(エチル) [ジ(3-ヒドロキシシクロペンチル)]メチル基、(エチル) [ジ(2-シアノシクロペンチル)]メチル基、(エチル) [ジ(3-シアノシクロペンチル)]メチル基、

(メチル) (ジシクロヘキシル)メチル基、(メチル) [ジ(3-ヒドロキシシクロヘキシル)]メチル基、(メチル) [ジ(4-ヒドロキシシクロヘキシル)]メチル基、(メチル) [ジ(3-シアノシクロヘキシル)]メチル基、(メチル) [ジ(4-シアノシクロヘキシル)]メチル基、(エチル) (ジシクロヘキシル)メチル基、(エチル) [ジ(3-ヒドロキシシクロヘキシル)]メチル基、(エチル) [ジ(4-ヒドロキシシクロヘキシル)]メチル基、(エチル) [ジ(3-シアノシクロヘキシル)]メチル基、(エチル) [ジ(4-シアノシクロヘキシル)]メチル基、(メチル) (ジシクロヘプチル)メチル基、(メチル) [ジ(3-ヒドロキシシクロヘプチル)]メチル基、(メチル) [ジ(4-ヒドロキシシクロヘプチル)]メチル基、(メチル) [ジ(3-シアノシクロヘプチル)]メチル基、(メチル) [ジ(4-シアノシクロヘプチル)]メチル基、(エチル) (ジシクロヘプチル)メチル基、(エチル) [ジ(3-ヒドロキシシクロヘプチル)]メチル基、(エチル) [ジ(4-ヒドロキシシクロヘプチル)]メチル基、(エチル) [ジ(3-シアノシクロヘプチル)]メチル基、(エチル) [ジ(4-シアノシクロヘプチル)]メチル基等の(アルキル) (ジシクロアルキル)メチル基およびその誘導体；

【0034】(メチル) [ジ(アダマンタン-1-イル)]メチル基、(メチル) [ジ(3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル)]メチル基、(メチル) [ジ(3-シアノアダマンタン-1-イル)]メチル基、(エチル) [ジ(アダマンタン-1-イル)]メチル基、(エチル) [ジ(3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル)]メチル基、(エチル) [ジ(3-シアノアダマンタン-1-イル)]メチル基、(メチル) [ジ(ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)]メチル基、(メチル) [ジ(5-ヒドロキシビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)]メチル基、(メチル) [ジ(6-ヒドロキシビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)]メチル基、(メチル) [ジ(5-シアノビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)]メチル基、(メチル) [ジ(6-シアノビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)]メチル基、(エチル) [ジ(ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)]メチル基、(エチル) [ジ(5-ヒドロキシビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)]メチル基、(エチル) [ジ(6-ヒドロキシビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)]メチル基、(エチル) [ジ(5-シアノビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)]メチル基、(エチル) [ジ(6-シアノビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)]メチル基、

【0035】(メチル) [ジ(テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル)]メチル基、(メチル) [ジ(9-ヒドロキシテトラシクロ[

6. 2. 1. 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカン-4-イル)] メチル基、(メチル) [ジ(10-ヒドロキシテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカン-4-イル)] メチル基、(メチル) [ジ(9-シアノテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカン-4-イル)] メチル基、(メチル) [ジ(10-シアノテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカン-4-イル)] メチル基、(エチル) [ジ(テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカン-4-イル)] メチル基、(エチル) [ジ(9-ヒドロキシテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカン-4-イル)] メチル基、(エチル) [ジ(10-ヒドロキシテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカン-4-イル)] メチル基、(エチル) [ジ(9-シアノテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカン-4-イル)] メチル基、(メチル) [ジ(トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン-8-イル)] メチル基、(メチル) [ジ(4-ヒドロキシトリシクロ[5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン-8-イル)] メチル基、(メチル) [ジ(4-シアノトリシクロ[5. 2. 1. 0^{2,6}] 8-イル)] メチル基、(エチル) [ジ(トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン-8-イル)] メチル基、(エチル) [ジ(4-ヒドロキシトリシクロ[5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン-8-イル)] メチル基、(エチル) [ジ(4-シアノトリシクロ[5. 2. 1. 0^{2,6}] 8-イル)] メチル基等のアルキル置換・ジ(有橋式炭化水素基)置換メチル基およびその誘導体等を挙げることができる。

【0036】これらの-C(R¹)_nに相当する構造のうち、特に好ましいものとしては、1-メチルシクロペンチル基、1-エチルシクロペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロヘキシル基、2-メチルアダマンタン-2-イル基、2-メチル-3-ヒドロキシアダマンタン-2-イル基、2-エチルアダマンタン-2-イル基、2-エチル-3-ヒドロキシアダマンタン-2-イル基、2-メチルビスシクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2-イル基、2-エチルビスシクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2-イル基、4-メチルテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカン-4-イル基、4-エチルテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカン-4-イル基、8-メチルトリシクロ[5. 2. 1. 0^{2,6}] -8-イル基、8-エチルトリシクロ[5. 2. 1. 0^{2,6}] -8-イル基、

【0037】(ジメチル)(2-ヒドロキシシクロペンチル)メチル基、(ジメチル)(3-ヒドロキシシクロペンチル)メチル基、(ジメチル)(シクロヘキシル)メチル基、(ジメチル)(3-ヒドロキシシクロヘキシル)メチル基、(ジメチル)(4-ヒドロキシシクロヘ

キシル)メチル基、(ジメチル)(3-ヒドロキシシクロヘプチル)メチル基、(ジメチル)(4-ヒドロキシシクロヘプチル)メチル基、(ジメチル)(アダマンタン-1-イル)メチル基、(ジメチル)(3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル)メチル基、(ジメチル)

(ビスシクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2-イル)メチル基、(ジメチル)(テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカン-4-イル)メチル基、(ジメチル)(トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2,6}] -8-イル)メチル基、

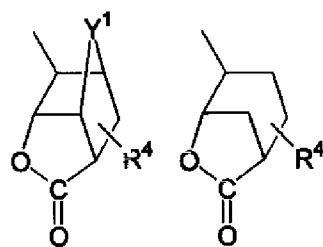
【0038】(メチル)(ジシクロヘキシル)メチル基、(メチル)[ジ(アダマンタン-1-イル)]メチル基、(メチル)[ジ(ビスシクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2-イル)]メチル基、(メチル)[ジ(テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカン-4-イル)]メチル基、(メチル)[ジ(トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2,6}] -8-イル)]メチル基等を挙げることができる。また、一般式(1-1)におけるnとしては、0または1が好ましい。共重合体(A)において、繰返し単位(1-1)は、単独または2種以上が存在することができる。

【0039】一般式(1-2)において、R²の炭素数1~20の直鎖状もしくは分岐状の1価の有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基や、これらの誘導体等を挙げることができる。前記直鎖状もしくは分岐状の1価の誘導体としては、例えば、前記一般式(1-1)におけるR¹の1価または2価の脂環式炭化水素基の誘導体について例示した置換基を1種以上あるいは1個以上有する基等を挙げることができる。

【0040】また、R²の炭素環もしくは複素環の脂環式骨格を有する炭素数4~20の1価の有機基としては、例えば、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等のシクロアルカン類に由来する基；アダマンタン、ビスシクロ[2. 2. 1]ヘプタン、7,7-ジメチルビスシクロ[2. 2. 1]ヘプタン、テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカン、トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン等の有橋式炭化水素類に由来する基；(テトラヒドロフラン-2-イル)メチル基、(テトラヒドロピラン-2-イル)メチル基等の複素環式基；前記各基を、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、t-ブチル基等の炭素数1~4の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基の1種以上あるいは1個以上で置換した基；これらの基の誘導体等を挙げることができる。前記脂環式骨格を有する1価の有機基の誘導体としては、例えば、前記一般式(1

—1)における R^1 の1価または2価の脂環式炭化水素基の誘導体について例示した置換基の1種以上あるいは1個以上を有する基等を挙げることができる。

【0041】また、 R^2 のラクトン骨格を有する1価の



(5-1)

(5-2)

【0043】〔式(5-1)および式(5-2)において、各 R^4 は相互に独立に水素原子、炭素数1～5の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数1～5の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシル基、または炭素数2～5の直鎖状もしくは分岐状のアルコシカルボニル基を示し、 Y^1 はメチレン基、ジメチルメチレン基、酸素原子または硫黄原子を示す。

【0044】式(5-3)において、 R^5 は水素原子、炭素数1～5の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数1～5の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシル基、または炭素数2～5の直鎖状もしくは分岐状のアルコシカルボニル基を示す。

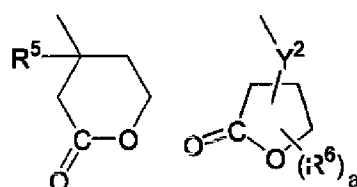
【0045】式(5-4)において、 R^6 は水素原子、炭素数1～5の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数1～5の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシル基、または炭素数2～5の直鎖状もしくは分岐状のアルコシカルボニル基を示し、複数存在する R^6 は相互に同一でも異なってもよく、 a は0～4の整数であり、 Y^2 は単結合またはメチレン基を示す。]

【0046】式(5-1)～(5-4)において、 R^4 、 R^5 および R^6 の炭素数1～5の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、1-メチルプロピル基、2-メチルプロピル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基等を挙げることができる。また、 R^4 、 R^5 および R^6 の炭素数1～5の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシル基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 i -プロポキシ基、 n -ブトキシ基、1-メチルプロポキシ基、2-メチルプロポキシ基、 t -ブトキシ基、 n -ペンチオキシ基等を挙げることができる。また、 R^4 、 R^5 および R^6 の炭素数2～5の直鎖状もしくは分岐状のアルコシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、 n -プロポキシカルボニル基、 i -プロポキシカルボニル基、 n -ブトキシカルボニル基、1-メチルプロポキシカルボニル基、2-メチルプロポキシカルボニル基、 t -ブトキシカルボニル基等を

有機基としては、例えば、下記式(5-1)～(5-4)で表される基等を挙げることができる。

【0042】

【化11】



(5-3)

(5-4)

挙げることができる。

【0047】一般式(1-2)において、 R^2 の好ましいものとしては、例えば、エチル基、 n -プロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンタン-1-イル基、ビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル基、7,7-ジメチルビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-1-イル基、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル基、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル基、(テトラヒドロフラン-2-イル)メチル基、

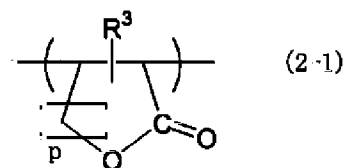
【0048】5-オキソ-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン-2-イル基、9-メトキシカルボニル-5-オキソ-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン-2-イル基、7-オキソ-6-オキサビスシクロ[3.2.1]オクタン-4-イル基、2-メトキシカルボニル-7-オキソ-6-オキサビスシクロ[3.2.1]オクタン-4-イル基、2-オキソテトラヒドロピラン-4-イル基、4-メチル-2-オキソテトラヒドロピラン-4-イル基、4-エチル-2-オキソテトラヒドロピラン-4-イル基、4- n -プロピル-2-オキソテトラヒドロピラン-4-イル基、5-オキソテトラヒドロフラン-3-イル基、2,2-ジメチル-5-オキソテトラヒドロフラン-3-イル基、4,4-ジメチル-5-オキソテトラヒドロフラン-3-イル基、2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル基、4,4-ジメチル-2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル基、5,5-ジメチル-2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル基、2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル基、(5-オキソテトラヒドロフラン-2-イル)メチル基、(3,3-ジメチル-5-オキソテトラヒドロフラン-2-イル)メチル基、(4,4-ジメチル-5-オキソテトラヒドロフラン-2-イル)メチル基等を挙げることができる。また、一般式(1-2)における m としては、0または1が好ましい。共重合体(A)において、繰返し単位(1-2)は、単独でまたは2種以上が存在することができる。

【0049】一般式(2)において、 R^3 の炭素数1～5の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、1-メチルプロピル基、2-メチルプロピル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基等を挙げることができる。また、 R^3 の炭素数1～5の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、1-メチルプロポキシ基、2-メチルプロポキシ基、*t*-ブトキシ基、*n*-ペンチルオキシ基等を挙げることができる。一般式(2)における R^3 としては、水素原子、メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基等が好ましい。また、一般式(2)における p としては、0または1が好ましい。

【0050】繰返し単位(2)としては、特に、下記一般式(2-1)で表される繰返し単位が好ましい。

【0051】

【化12】



〔一般式(2-1)において、 R^3 および p は前記一般式(2)のそれぞれ R^3 および p と同義である。〕
共重合体(A)において、繰返し単位(2)は、単独でまたは2種以上が存在することができる。

【0052】繰返し単位(1-1)を与える単量体としては、例えば、ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸1-メチルシクロペンチル、ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸1-エチルシクロペンチル、ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸1-メチルシクロヘキシル、ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸1-エチルシクロヘキシル、

【0053】ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(2-メチルアダマンタン-2-イル)エステル、ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(2-メチル-3-ヒドロキシアダマンタン-2-イル)エステル、ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(2-エチルアダマンタン-2-イル)エステル、ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(2-エチル-3-ヒドロキシアダマンタン-2-イル)エステル、ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(2-メチルビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)エステル、ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(2-エチルビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)エステル、ビス

クロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(4-メチルテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル)エステル、ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(4-エチルテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル)エステル、ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(8-メチルトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル)エステル、ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(8-エチルトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル)エステル、

【0054】ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸(ジメチル)(2-ヒドロキシシクロペンチル)メチル、ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸(ジメチル)(3-ヒドロキシシクロペンチル)メチル、ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸(ジメチル)(シクロヘキシル)メチル、ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸(ジメチル)(3-ヒドロキシシクロヘキシル)メチル、ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸(ジメチル)(4-ヒドロキシシクロヘキシル)メチル、ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸(ジメチル)(3-ヒドロキシシクロヘプチル)メチル、ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸(ジメチル)(4-ヒドロキシシクロヘプチル)メチル、

【0055】ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の〔(ジメチル)(アダマンタン-1-イル)メチル〕エステル、ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の〔(ジメチル)(3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル)メチル〕エステル、ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の〔(ジメチル)(ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)メチル〕エステル、ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の〔(ジメチル)(テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル)メチル〕エステル、ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の〔(ジメチル)(トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル)メチル〕エステル、

【0056】ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸(メチル)(ジシクロヘキシル)メチル、ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の〔(メチル){ジ(アダマンタン-1-イル)}メチル〕エステル、ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の〔(メチル){ジ(ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)}メチル〕エステル、ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の〔(メチル){ジ(テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル)}メチル〕エステル、

メチル〕エステル、ビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の〔(メチル) {ジ(トリシクロ〔5. 2. 1. 0^{2,6}〕デカン-8-イル) }メチル〕エステル等のビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン-5-カルボン酸誘導体類；

【0057】テトラシクロ〔6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}〕ドデカ-4-エン-9-カルボン酸1-メチルシクロペンチル、テトラシクロ〔6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}〕ドデカ-4-エン-9-カルボン酸1-エチルシクロペンチル、テトラシクロ〔6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}〕ドデカ-4-エン-9-カルボン酸1-メチルシクロヘキシル、テトラシクロ〔6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}〕ドデカ-4-エン-9-カルボン酸1-エチルシクロヘキシル、

【0058】テトラシクロ〔6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}〕ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の(2-メチルアダマンタン-2-イル)エステル、テトラシクロ〔6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}〕ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の(2-メチル-3-ヒドロキシアダマンタン-2-イル)エステル、テトラシクロ〔6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}〕ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の(2-エチルアダマンタン-2-イル)エステル、テトラシクロ〔6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}〕ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の(2-エチル-3-ヒドロキシアダマンタン-2-イル)エステル、テトラシクロ〔6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}〕ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の(2-メチルビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン-2-イル)エステル、テトラシクロ〔6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}〕ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の(2-エチルビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン-2-イル)エステル、テトラシクロ〔6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}〕ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の(4-メチルテトラシクロ〔6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}〕ドデカン-4-イル)エステル、テトラシクロ〔6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}〕ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の(4-エチルテトラシクロ〔6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}〕ドデカン-4-イル)エステル、テトラシクロ〔6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}〕ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の(8-メチルトリシクロ〔5. 2. 1. 0^{2,6}〕デカン-8-イル)エステル、テトラシクロ〔6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}〕ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の(8-エチルトリシクロ〔5. 2. 1. 0^{2,6}〕デカン-8-イル)エステル、

【0059】テトラシクロ〔6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}〕ドデカ-4-エン-9-カルボン酸(ジメチル)(2-ヒドロキシシクロペンチル)メチル、テトラシクロ〔6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}〕ドデカ-4-エン-9-カルボン酸(ジメチル)(3-ヒドロキシシクロペンチル)メチル、テトラシクロ〔6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}〕ドデカ-4-エン-9-カルボン酸(ジメチル)

(シクロヘキシル)メチル、テトラシクロ〔6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}〕ドデカ-4-エン-9-カルボン酸(ジメチル)(3-ヒドロキシシクロヘキシル)メチル、テトラシクロ〔6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}〕ドデカ-4-エン-9-カルボン酸(ジメチル)(4-ヒドロキシシクロヘキシル)メチル、テトラシクロ〔6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}〕ドデカ-4-エン-9-カルボン酸(ジメチル)(3-ヒドロキシシクロヘプチル)メチル、テトラシクロ〔6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}〕ドデカ-4-エン-9-カルボン酸(ジメチル)(4-ヒドロキシシクロヘプチル)メチル、

【0060】テトラシクロ〔6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}〕ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の〔(ジメチル)(アダマンタン-1-イル)メチル〕エステル、テトラシクロ〔6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}〕ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の〔(ジメチル)(3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル)メチル〕エステル、テトラシクロ〔6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}〕ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の〔(ジメチル)(ビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン-2-イル)メチル〕エステル、テトラシクロ〔6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}〕ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の〔(ジメチル)(ビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン-2-イル)メチル〕エステル、テトラシクロ〔6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}〕ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の〔(ジメチル)(トリシクロ〔5. 2. 1. 0^{2,6}〕デカン-8-イル)メチル〕エステル、

【0061】テトラシクロ〔6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}〕ドデカ-4-エン-9-カルボン酸(メチル)(ジシクロヘキシル)メチル、テトラシクロ〔6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}〕ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の〔(メチル){ジ(アダマンタン-1-イル)}メチル〕エステル、テトラシクロ〔6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}〕ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の〔(メチル){ジ(ビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン-2-イル)}メチル〕エステル、テトラシクロ〔6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}〕ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の〔(メチル){ジ(テトラシクロ〔6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}〕ドデカン-4-イル)}メチル〕エステル、テトラシクロ〔6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}〕ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の〔(メチル){ジ(トリシクロ〔5. 2. 1. 0^{2,6}〕デカン-8-イル)}メチル〕エステル等のテトラシクロ〔6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}〕ドデカ-4-エン-9-カルボン酸誘導体類等を挙げることができる。

【0062】また、繰り返し単位(1-2)を与える単量体としては、例えば、ビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン-5-カルボン酸、ビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン-5-酢酸、ビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン-5-プロピオン酸、ビスクロ〔2.

2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸(テトラヒドロフラン-2-イル)メチル、ビシクロ[2. 2.

1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸(テトラヒドロピラン-2-イル)メチル、ビシクロ[2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル)エステル、ビシクロ[2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(5-ヒドロキシビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2-イル)エステル、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(6-ヒドロキシビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2-イル)エステル、ビシクロ[2. 2.

1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(9-ヒドロキシテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカン-4-イル)エステル、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(10-ヒドロキシテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカン-4-イル)エステル、

【0063】ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸エチル、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸n-プロピル、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸シクロペンチル、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸シクロヘキシル、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(アダマンタン-1-イル)エステル、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(ビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2-イル)エステル、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(7, 7-ジメチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン-1-イル)エステル、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカン-4-イル)エステル、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2,6}]デカン-8-イル)エステル、

【0064】ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(5-オキソ-4-オキサトリシクロ[4. 2. 1. 0^{3,7}]ノナン-2-イル)エステル、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(9-メトキシカルボニル-5-オキソ-4-オキサトリシクロ[4. 2. 1. 0^{3,7}]ノナン-2-イル)エステル、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(7-オキソ-6-オキサビシクロ[3. 2. 1]オクタン-4-イル)エステル、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(2-メトキシカルボニル-7-オキソ-6-オキサビシクロ[3. 2. 1]オクタン-4-イル)エステル、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(2-オキソテトラヒドロピラン-4-イル)エステル、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エ

ン-5-カルボン酸の(4-メチル-2-オキソテトラヒドロピラン-4-イル)エステル、ビシクロ[2.

2. 1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(4-エチル-2-オキソテトラヒドロピラン-4-イル)エステル、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(4-n-プロピル-2-オキソテトラヒドロピラン-4-イル)エステル、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(5-オキソテトラヒドロフラン-3-イル)エステル、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(2, 2-ジメチル-5-オキソテトラヒドロフラン-3-イル)エステル、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(4, 4-ジメチル-5-オキソテトラヒドロフラン-3-イル)エステル、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル)エステル、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(4, 4-ジメチル-2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル)エステル、ビシクロ[2. 2.

1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(5, 5-ジメチル-2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル)エステル、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル)エステル、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の[(5-オキソテトラヒドロフラン-2-イル)メチル]エステル、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の[(3, 3-ジメチル-5-オキソテトラヒドロフラン-2-イル)メチル]エステル、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の[(4, 4-ジメチル-5-オキソテトラヒドロフラン-2-イル)メチル]エステル等のビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸誘導体類；

【0065】テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-4-エン-9-カルボン酸、テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-4-エン-9-酢酸、テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-4-エン-9-プロピオン酸、テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-4-エン-9-カルボン酸(テトラヒドロフラン-2-イル)メチル、テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-4-エン-9-カルボン酸(テトラヒドロピラン-2-イル)メチル、テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の(3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル)エステル、テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の(5-ヒドロキシビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2-イル)エステル、テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の(6-ヒドロキシビシクロ[2.

2. 1] ヘプタン-2-イル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の (9-ヒドロキシテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカン-4-イル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の (10-ヒドロキシテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカン-4-イル) エステル、

【0066】テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸エチル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 n-プロピル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸シクロペンチル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸シクロヘキシル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の (アダマンタン-1-イル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の (ビスシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の (7, 7-ジメチルビスシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-1-イル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の (テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカン-4-イル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の (トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン-8-イル) エステル、

【0067】テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の (5-オキソ-4-オキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{3,7}] ノナン-2-イル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の (9-メトキシカルボニル-5-オキソ-4-オキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{3,7}] ノナン-2-イル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の (7-オキソ-6-オキサビスシクロ [3. 2. 1] オクタン-4-イル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の (2-メトキシカルボニル-7-オキソ-6-オキサビスシクロ [3. 2. 1] オクタン-4-イル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の (2-オキソテトラヒドロピラン-4-イル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の (4-メチル-2-オキソテトラヒドロピラン-4-イル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6} . 0^{2,7}]

2,7] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の (4-エチル-2-オキソテトラヒドロピラン-4-イル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の (4-n-プロピル-2-オキソテトラヒドロピラン-4-イル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の (5-オキソテトラヒドロフラン-3-イル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の (2, 2-ジメチル-5-オキソテトラヒドロフラン-3-イル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の (4, 4-ジメチル-5-オキソテトラヒドロフラン-3-イル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の (2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の (4, 4-ジメチル-2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の (5, 5-ジメチル-2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の (2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の [(5-オキソテトラヒドロフラン-2-イル) メチル] エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の [(3, 3-ジメチル-5-オキソテトラヒドロフラン-2-イル) メチル] エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の [(4, 4-ジメチル-5-オキソテトラヒドロフラン-2-イル) メチル] エステル等のテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸誘導体類等を挙げることができる。

【0068】さらに、繰り返し単位 (2) を与える単量体としては、例えば、2 (5H) -フラノン、5-メチル-2 (5H) -フラノン、5-エチル-2 (5H) -フラノン、5-メトキシ-2 (5H) -フラノン、5-エトキシ-2 (5H) -フラノン、5, 6-ジヒドロ-2H-ピラン-2-オン、3-メチル-2 (5H) -フラノン等を挙げることができる。

【0069】また、共重合体 (A) は、場合により、繰り返し単位 (1-1)、繰り返し単位 (1-2) および繰り返し単位 (2) 以外の繰り返し単位 (以下、「他の繰り返し単位」という) を1種以上有することができる。他の繰り返し単位を与える単量体としては、例えば、5-ヒドロキシビスシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシメチルビスシクロ [2. 2. 1]

ヘプト-2-エン、5-(2-ヒドロキシエチル) ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(3-ヒドロキシプロピル) ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-[(フルオロ)(ヒドロキシ)メチル] ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-[(ジフルオロ)(ヒドロキシ)メチル] ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(1,2-ジフルオロ-2-ヒドロキシエチル) ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(1,1,2,2-テトラフルオロ-2-ヒドロキシエチル) ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(2-トリフルオロメチル-2-ヒドロキシエチル) ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-[2,2-ジ(トリフルオロメチル)-2-ヒドロキシエチル] ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、【0070】ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-エチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-n-プロピルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-n-ブチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-n-ヘキシルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-n-オクチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-シアノビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-シアノメチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(2-シアノエチル) ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(3-シアノプロピル) ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン等のビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンまたはその誘導体類；

【0071】9-ヒドロキシテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-4-エン、9-ヒドロキシメチルテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-4-エン、9-(2-ヒドロキシエチル) テトラシクロ4-エン、9-(3-ヒドロキシプロピル) テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-4-エン、9-[(フルオロ)(ヒドロキシ)メチル] テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-4-エン、9-[(ジフルオロ)(ヒドロキシ)メチル] テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-4-エン、9-(1,2-ジフルオロ-2-ヒドロキシエチル) テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-4-エン、9-(1,1,2,2-テトラフルオロ-2-ヒドロキシエチル) テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-4-エン、9-(2-トリフルオロメチル-2-ヒドロキシエチル) テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-4-エン、9-[2,2-ジ(トリフルオロメチル)-2-ヒドロキシエチル] テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-4-エン、

【0072】テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-4-エン、9-メチルテトラシクロ[

6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-4-エン、9-エチルテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-4-エン、9-n-プロピルテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-4-エン、9-n-ブチルテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-4-エン、9-n-ヘキシルテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-4-エン、9-n-オクチルテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-4-エン、9-シアノテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-4-エン、9-シアノメチルテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-4-エン、9-(2-シアノエチル) テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-4-エン、9-(3-シアノプロピル) テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-4-エン等のテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-4-エンまたはその誘導体類等を挙げることができる。

【0073】共重合体(A)において、繰返し単位(1-1)と繰返し単位(1-2)との合計含有率は、全繰返し単位に対して30モル%を超えることが必要であり、より具体的には、好ましくは31~95モル%、さらに好ましくは31~90モル%、特に好ましくは40~80モル%である。この場合、前記合計含有率が30モル%以下であると、レジストとしての溶剤への溶解性、ドライエッチング耐性、基板への密着性、解像度等のバランスが低下する傾向がある。但し、前記合計含有率が95モル%を超えると、レジストとしての基板への密着性が低下する傾向がある。

【0074】また、繰返し単位(1-1)の含有率は、全繰返し単位に対して、通常、60モル%未満、好ましくは50モル%未満、さらに好ましくは40モル%未満である。また、繰返し単位(2)の含有率は、全繰返し単位に対して、通常、5~50モル%、好ましくは10~50モル%、さらに好ましくは20~50モル%である。この場合、繰返し単位(2)の含有率が5モル%未満では、レジストとしての基板への密着性や現像性が低下する傾向があり、一方50モル%を超えると、レジストとしてのドライエッチング耐性が低下し、また解像度も低下する傾向がある。さらに、他の繰返し単位の含有率は、全繰返し単位に対して、通常、40モル%以下、好ましくは30モル%以下である。

【0075】共重合体(A)のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算重量平均分子量(以下、「Mw」という。)は、1,000~300,000であり、好ましくは2,000~200,000、さらに好ましくは3,000~100,000である。この場合、共重合体(A)のMwが1,000未満では、レジストとしての耐熱性が低下する傾向があり、一方300,000を超えると、レジストと

しての現像性が低下する傾向がある。また、共重合体 (A) の M_w とゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によるポリスチレン換算数平均分子量 (以下、「 M_n 」という。) との比 (M_w/M_n) は、通常、1~5、好ましくは1~3である。共重合体 (A) は、特に、化学増幅型レジストとして有用な感放射線性樹脂組成物における樹脂成分として極めて好適に使用することができるほか、成形材料、樹脂配合成分、塗料、接着剤、光学材料等にも使用することができる。

【0076】共重合体 (A) の製造方法

共重合体 (A) は、前記一般式 (i-1) で表される化合物および前記一般式 (i-2) で表される化合物の群から選ばれる少なくとも1種と、前記一般式 (ii) で表される化合物とを、場合により、他の繰返し単位を与える単量体と共に、通常、有機溶媒中で、過酸化物、好ましくは有機過酸化物を重合開始剤として重合することにより製造することができる。

【0077】前記有機過酸化物としては、例えば、シクロヘキサノンパーオキサイド、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノンパーオキサイド、メチルシクロヘキサノンパーオキサイド等のケトンパーオキサイド類；1, 1-ビス (ト-ブチルパーオキシ) シクロヘキサン、n-ブチル-4, 4-ビス (ト-ブチルパーオキシ) バレレート等のパーオキシケタール類；クメンハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンパーオキサイド、2, 5-ジメチルヘキサノ-2, 5-ジハイドロパーオキサイド、ト-ブチルキミルパーオキサイド、 α , α' -ビス (ト-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル) ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (ト-ブチルパーオキシ) ヘキシン-3, ト-ブチルキミルパーオキサイド、ジ-ト-ブチルパーオキサイド等のジアルキルパーオキサイド類；デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド等のジアシルパーオキサイド類；ビス (ト-ブチルシクロヘキシル) パーオキシジカーボネート等のパーオキシカーボネート類；

【0078】ト-ブチルパーオキシベンゾエート、ト-ヘキシルパーオキシベンゾエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (ベンゾイルパーオキシ) ヘキサン、ト-ブチルパーオキシビバレート、ト-ヘキシルパーオキシビバレート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ト-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ト-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ト-ブチルパーオキシイソブチレート、ト-ブチルパーオキシマレイン酸、ト-ブチルパーオキシ3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、ト-ブチルパーオキシラウレート、ト-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、ト-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノ

カーボネート、ト-ブチルパーオキシ2-エチルヘキシルモノカーボネート、ト-ブチルパーオキシアセテート、ト-ブチルパーオキシm-トルオイルベンゾエート、ト-ブチルパーオキシベンゾエート、ビス (ト-ブチルパーオキシ) イソフタレート等のパーオキシエステル類等を挙げることができる。

【0079】これらの有機過酸化物のうち、n-ブチル-4, 4-ビス (ト-ブチルパーオキシ) バレレート、ジ-ト-ブチルパーオキサイド、ト-ブチルパーオキシビバレート、ト-ヘキシルパーオキシビバレート、ト-ブチルパーオキシイソブチレート、ト-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、ト-ブチルパーオキシアセテート等が好ましい。前記有機過酸化物は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。有機過酸化物の使用量は、全単量体100重量部に対して、通常、1~60重量部、好ましくは1~50重量部である。また、前記有機過酸化物は、1種以上の還元剤を併用して、レドックス系として使用することもできる。

【0080】重合に使用される前記有機溶媒としては、例えば、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、n-ノナン、n-デカン等のアルカン類；シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、デカリン、ノルボルナン等の環状炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン等の芳香族炭化水素類；クロロブタン類、ブromoヘキサン類、ジクロロエタン類、フルオロクロロエタン類、ヘキサメチレンジブromid、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、プロピオン酸メチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の飽和カルボン酸エステル類； γ -ブチロラクトン等のアルキルラクトン類；テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン類、ジエトキシエタン類等のエーテル類；2-ブタノン、2-ヘプタノン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；2-プロパノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール類等を挙げることができる。

【0081】これらの有機溶媒のうち、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、 γ -ブチロラクトン、2-ブタノン、2-ヘプタノン、メチルイソブチルケトン、2-プロパノールおよびプロピレングリコールモノメチルエーテルの群から選ばれる少なくとも1種が、単量体および共重合体 (A) に対する溶解性に優れ、重合反応を阻害しない点で好ましい。前記有機溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0082】有機溶媒の使用量は、単量体溶液全体に対して、通常、50~90重量%、好ましくは50~80重量%である。この場合、単量体の溶液濃度が50重量%未満では、重合速度が低下する傾向であり、一方90

重量%を超えると、単量体溶液の流動性が低下するだけでなく、重合反応の暴走を招くおそれがある。また、前記重合における反応温度は、通常、40～180℃、好ましくは80～150℃であり、反応時間は、通常、1～48時間、好ましくは1～24時間である。

【0083】共重合体(A)は、ハロゲン、金属等の不純物が少ない程好ましいのは当然であるが、残留モノマーやオリゴマー成分についても規定値以下、例えば高速液体クロマトグラフィー(HPLC)で測定した値が0.1重量%以下であることが好ましく、それにより、レジストとしての感度、解像度、プロセス安定性、パターン形状等をさらに改善することができるだけでなく、レジストパターンの形成に使用される組成物溶液中の異物量の変動や感度等の経時変化が少なく、安定したレジスト性能を示す感放射線性樹脂組成物を提供することができる。共重合体(A)の精製法としては、例えば、次の方法を挙げることができる。まず、金属等の不純物を除去する方法としては、ゼータ電位フィルターを用いて樹脂溶液中の金属を吸着させる方法や、稀酸やスルホン酸等の酸性水溶液で樹脂溶液を洗浄することにより金属をキレートとして除去する方法等を挙げることができる。また、残留モノマーやオリゴマー成分を規定値以下に下げる方法としては、水洗；適切な溶媒を選択しあるいは組み合わせて残留モノマーやオリゴマー成分を除去する液々抽出、適切な溶媒を選択しあるいは組み合わせて特定分子量以下の低分子量成分のみを抽出除去する限外ろ過等の液相精製法；樹脂溶液を貧溶媒中へ滴下して樹脂を凝固させて残留モノマー等を除去する再沈澱、ろ別した樹脂を貧溶媒で洗浄する方法等の固相精製法を挙げることができる。前記液相精製法に使用される溶媒および前記固相精製法に使用される貧溶媒は、精製される樹脂に応じて適宜選定される。

【0084】感放射線性樹脂組成物

本発明の感放射線性樹脂組成物は、それ自体アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性であって、酸の作用によりアルカリ可溶性となる共重合体(A)、並びに(B)感放射線性酸発生剤(以下、「酸発生剤(B)」という。)を含有するものである。ここでいう「アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性」とは、共重合体(A)を含有する感放射線性樹脂組成物から形成されたレジスト被膜からレジストパターンを形成する際に採用されるアルカリ現像条件下で、当該レジスト被膜の代わりに共重合体(A)のみを用いたレジスト被膜を現像した場合に、当該被膜の初期膜厚の50%以上が現像後に残存する性質を意味する。本発明の感放射線性樹脂組成物において、共重合体(A)は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

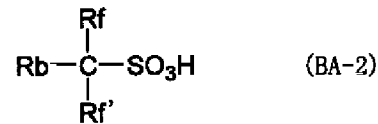
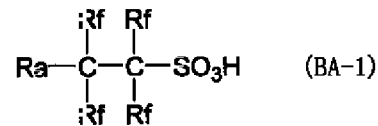
【0085】—酸発生剤(B)—

酸発生剤(B)は、可視光線、紫外線、遠紫外線、電子

線、X線等の放射線による露光により酸を発生する成分であり、露光により発生した酸の作用によって、共重合体(A)中に存在する酸解離性基を解離させ、その結果レジスト被膜の露光部がアルカリ現像液に易溶性となり、ポジ型のレジストパターンを形成する作用を有するものである。酸発生剤(B)から発生する酸としては、下記式(BA-1)～(BA-5)で表されるものが好ましい。

【0086】

【化13】



【0087】〔式(BA-1)において、各Rfは相互に独立にフッ素原子またはトリフルオロメチル基を示し、Raは水素原子、フッ素原子、炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基、炭素数3～20の環状の1価の炭化水素基または炭素数3～20の環状の1価のフッ素化炭化水素基を示し、該環状の1価の炭化水素基および該環状の1価のフッ素化炭化水素基は置換されていてもよい。

【0088】式(BA-2)において、Rfはフッ素原子またはトリフルオロメチル基を示し、Rf'は水素原子、フッ素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を示し、Rbは水素原子、炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数3～20の環状の1価の炭化水素基または炭素数3～20の環状の1価のフッ素化炭化水素基を示し、該環状の1価の炭化水素基および該環状の1価のフッ素化炭化水素基は置換されていてもよい。

【0089】式(BA-3)において、Rsは炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数3～20の環状の1価の炭化水素基を示し、該環状の1価の炭化水素基は置換されていてもよい。

【0090】式(BA-4)において、Rcは炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基、炭素数3～20の環状の1価の炭化水素基または炭素数3～20の環状の1価のフッ素化炭化水素基を示し、該環状の1価の炭化水素基および該環状の1価のフッ素化炭化

水素基は置換されていてもよい。

【0091】式 (BA-5)において、Re はRa -SO₂-基またはRa -CO-基を示し、Ra は式 (B-1) におけるRa と同義である。但し、酸発生剤 (B) から発生する酸が式 (BA-1)で表される酸と式 (BA-5)で表される酸との混合物を含むとき、式 (BA-1)で表される酸のRa と式 (BA-5)で表される酸のRa とは同一でも異なってもよい。]

【0092】式 (BA-1)～(BA-5)において、Ra、Rb、Rs、Rc およびRe の炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基等を挙げることができる。また、Ra、Rc およびRe の炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基としては、例えば、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロ-n-プロピル基、ヘプタフルオロ-i-プロピル基、ノナフルオロ-n-ブチル基、ノナフルオロ-2-メチルプロピル基、ノナフルオロ-1-メチルプロピル基、ノナフルオロ-t-ブチル基、パーフルオロ-n-ペンチル基、パーフルオロ-n-ヘキシル基、パーフルオロ-n-ヘプチル基、パーフルオロ-n-オクチル基等を挙げることができる。

【0093】また、Ra、Rb、Rs、Rc およびRe の炭素数3～20の環状の1価の炭化水素基としては、例えば、フェニル基、2-ナフチル基、2-ナフチル基、シクロアルキル基、アダマンタン-1-イル基、ビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル基、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル基、10-カンファニル基等を挙げることができる。

【0094】また、Ra、Rb、Rc およびRe の炭素数3～20の環状の1価のフッ素化炭化水素基としては、例えば、フェニル基、2-ナフチル基、2-ナフチル基、シクロアルキル基、アダマンタン-1-イル基、ビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル基、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル基または10-カンファニル基を1個以上のフッ素原子で置換した基等を挙げることができる。

【0095】前記式 (BA-1)で表される酸としては、例えば、トリフルオロメタンスルホン酸、ペンタフルオロエタンスルホン酸、1,1,2,2-テトラフルオロ-n-プロパンスルホン酸、ヘプタフルオロ-n-プロパンスルホン酸、1,1,2,2-テトラフルオロ-n-ブタンスルホン酸、ノナフルオロ-n-ブタンスルホン酸、1,1,2,2-テトラフルオロ-n-オクタンスルホン酸、パーフルオロ-n-オクタンスルホン酸等の直鎖或いは分岐状のフッ素化アルキルスルホン酸類；

【0096】1,1,2,2-テトラフルオロエタンス

ルホン酸、1-トリフルオロメチル-1,2,2-トリフルオロエタンスルホン酸、2-トリフルオロメチル-1,1,2-トリフルオロエタンスルホン酸、1,2-ジ(トリフルオロメチル)-1,2-ジフルオロエタンスルホン酸、1,1-ジ(トリフルオロメチル)-2,2-ジフルオロエタンスルホン酸または2,2-ジ(トリフルオロメチル)-1,1-ジフルオロエタンスルホン酸の各2-位に位置する水素原子を、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、2,3-ジフルオロフェニル基、2,4-ジフルオロフェニル基、2,5-ジフルオロフェニル基、2,6-ジフルオロフェニル基、3,4-ジフルオロフェニル基、3,5-ジフルオロフェニル基、3,6-ジフルオロフェニル基、2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニル基、ナフタレン-1-イル基、ナフタレン-2-イル基、アダマンタン-1-イル基、アダマンタン-2-イル基、3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル基、3-ヒドロキシアダマンタン-2-イル基、ビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル基、5-ヒドロキシビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル基、6-ヒドロキシビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル基、7,7-ジメチルビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル基、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル基、9-ヒドロキシテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル基または10-ヒドロキシテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル基で置換した酸等を挙げることができる。

【0097】また、式 (BA-2)で表される酸としては、例えば、1-フルオロエタンスルホン酸、1-フルオロ-n-プロパンスルホン酸、1-フルオロ-n-ブタンスルホン酸、1-フルオロ-n-オクタンスルホン酸、1,1-ジフルオロエタンスルホン酸、1,1-ジフルオロ-n-プロパンスルホン酸、1,1-ジフルオロ-n-ブタンスルホン酸、1,1-ジフルオロ-n-オクタンスルホン酸、1-トリフルオロメチル-n-プロパンスルホン酸、1-トリフルオロメチル-n-ブタンスルホン酸、1-トリフルオロメチル-n-オクタンスルホン酸、1,1-ジ(トリフルオロメチル)エタンスルホン酸、1,1-ジ(トリフルオロメチル)-n-プロパンスルホン酸、1,1-ビス(トリフルオロメチル)-n-ブタンスルホン酸、1,1-ジ(トリフルオロメチル)-n-オクタンスルホン酸等の直鎖或いは分岐状のフッ素化アルキルスルホン酸類；

【0098】モノフルオロメタンスルホン酸、ジフルオロメタンスルホン酸、1-フルオロエタンスルホン酸、1,1-ジフルオロエタンスルホン酸、(トリフルオロメチル)メタンスルホン酸、1-(トリフルオロメチル)エタンスルホン酸、ジ(トリフルオロメチル)メタ

ンスルホン酸または1, 1-ジ(トリフルオロメチル)エタンスルホン酸の各1-位に位置する水素原子または各2-位に位置する水素原子を、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、2, 3-ジフルオロフェニル基、2, 4-ジフルオロフェニル基、2, 5-ジフルオロフェニル基、2, 6-ジフルオロフェニル基、3, 4-ジフルオロフェニル基、3, 5-ジフルオロフェニル基、3, 6-ジフルオロフェニル基、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル基、ナフタレン-1-イル基、ナフタレン-2-イル基、アダマンタン-1-イル基、アダマンタン-2-イル基、3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル基、3-ヒドロキシアダマンタン-2-イル基、ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2-イル基、5-ヒドロキシビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2-イル基、6-ヒドロキシビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2-イル基、7, 7-ジメチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2-イル基、テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカン-4-イル基、9-ヒドロキシテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカン-4-イル基または10-ヒドロキシテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカン-4-イル基で置換した酸等を挙げることができる。

【0099】また、式(BA-3)で表される酸としては、例えば、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、n-プロパンスルホン酸、n-ブタンスルホン酸、2-メチルプロパンスルホン酸、1-メチルプロパンスルホン酸、n-ブタンスルホン酸、n-ペンタンスルホン酸、n-ヘキサンスルホン酸、n-オクタンスルホン酸、シクロペンタンスルホン酸、シクロヘキサンスルホン酸等の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキルスルホン酸類；ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、ベンジルスルホン酸、 α -ナフタレンスルホン酸、 β -ナフタレンスルホン酸等の芳香族スルホン酸類；10-カンファースルホン酸等を挙げることができる。

【0100】また、式(BA-4)で表される酸としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、カプロン酸、安息香酸、サリチル酸、フタル酸、テレフタル酸、 α -ナフタレンカルボン酸、 β -ナフタレンカルボン酸、シクロブタンカルボン酸、シクロペンタンカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、アダマンタン-1-カルボン酸、ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2-カルボン酸、アダマンタン-1-酢酸、ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2-酢酸、リトコール酸、デオキシコール酸、ケノデオキシコール酸、コール酸等のモノカルボン酸類；シクロブタン-1, 1-ジカルボン酸、シクロブタン-1, 2-ジカルボン酸、シクロペンタン-1, 1-ジカルボン酸、シクロペンタン-1, 2-ジカルボン酸、シクロペンタン-

1, 3-ジカルボン酸、シクロヘキサン-1, 1-ジカルボン酸、シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸、シクロヘキサン-1, 3-ジカルボン酸、シクロヘキサン-1, 4-ジカルボン酸、アダマンタン-1, 3-ジカルボン酸、ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2, 3-ジカルボン酸、アダマンタン-1, 3-ジ酢酸、ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2, 3-ジ酢酸等のジカルボン酸類等を挙げることができる。

【0101】さらに、式(BA-5)で表される酸としては、例えば、N, N-ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド酸、N, N-ビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミド酸、N, N-ビス(1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-n-プロパンスルホニル)イミド酸、N, N-ビス(ヘプタフルオロ-n-プロパンスルホニル)イミド酸、N, N-ビス(1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-n-ブタンスルホニル)イミド酸、N, N-ビス(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニル)イミド酸、N, N-ビス(1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-n-オクタンスルホニル)イミド酸、N, N-ビス(パーフルオロ-n-オクタンスルホニル)イミド酸、N-トリフルオロメタンスルホニル・N-ペンタフルオロエタンスルホニルイミド酸、N-トリフルオロメタンスルホニル・N-ヘプタフルオロ-n-プロパンスルホニルイミド酸、N-トリフルオロメタンスルホニル・N-ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルイミド酸、N-ペンタフルオロエタンスルホニル・N-ヘプタフルオロ-n-プロパンスルホニルイミド酸、N-ペンタフルオロエタンスルホニル・N-ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルイミド酸、N-ヘプタフルオロ-n-プロパンスルホニル・N-ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルイミド酸等を挙げることができる。

【0102】前記式(BA-1)～(BA-5)で表される酸を発生する化合物としては、例えば、オニウム塩化合物、スルホニイミド化合物、スルホン化合物、スルホン酸エステル化合物、ジスルホニルジアゾメタン化合物、ジスルホニルメタン化合物、オキシムスルホネート化合物、ヒドラジンスルホネート化合物等を挙げることができる。

【0103】前記オニウム塩化合物としては、ヨードニウム塩、スルホニウム塩(テトラヒドロチオフェニウム塩を含む)、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、ビリジニウム塩等を挙げることができる。好ましいオニウム塩化合物としては、例えば、ジフェニルヨードニウム塩、ジ(4-メチルフェニル)ヨードニウム塩、ジ(p-トルイル)ヨードニウム塩、ジ(3, 4-ジメチルフェニル)ヨードニウム塩、4-ニトロフェニル・フェニルヨードニウム塩、ジ(3-ニトロフェニル)ヨードニウム塩、4-メトキシフェニル・フェニルヨードニウム塩、ジ(4-クロロフェニル)ヨードニウム塩、ジ(4-トリフルオロメチルフェニル)ヨードニウム塩、

ビフェニレンヨードニウム塩、ジ(ナフタレン-2-イル)ヨードニウム塩、2-クロロビフェニレンヨードニウム塩等のヨードニウム塩；トリフェニルスルホニウム塩、4-*tert*-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウム塩、4-*tert*-ブトキシフェニル・ジフェニルスルホニウム塩、4-ヒドロキシフェニル・ジフェニルスルホニウム塩、トリ(4-メトキシフェニル)スルホニウム塩、ジ(4-メトキシフェニル)・*p*-トルイルスルホニウム塩、フェニル・ビフェニレンスルホニウム塩、4-フェニルチオフェニル・ジフェニルスルホニウム塩、4, 4'-ビス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィド塩等のアリールスルホニウム塩；

【0104】ジシクロヘキシル・メチルスルホニウム塩、ジメチル・シクロヘキシルスルホニウム塩、トリシクロヘキシルスルホニウム塩等のトリ(シクロ)アルキルスルホニウム塩；シクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシル・メチルスルホニウム塩、ジシクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシルスルホニウム塩、2-オキソシクロヘキシルジメチルスルホニウム塩、ビスクロ

[2, 2, 1]ヘプタン-2-イル・メチル・2-オキソシクロヘキシルスルホニウム塩、ビスクロ[2, 2, 1]ヘプタン-2-イル・シクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシルスルホニウム塩、1-[2-(ナフタレン-1-イル)-2-オキソエチル]テトラヒドロチオフェニウム塩、1-[2-(ナフタレン-2-イル)-2-オキソエチル]テトラヒドロチオフェニウム塩、1-(2-オキソ-*n*-ブチル)テトラヒドロチオフェニウム塩等の2-オキソスルホニウム塩；ナフタレン-1-イル・ジメチルスルホニウム塩、ナフタレン-1-イル・ジエチルスルホニウム塩、4-シアノナフタレン-1-イル・ジメチルスルホニウム塩、4-シアノナフタレン-1-イル・ジエチルスルホニウム塩、4-ニトロナフタレン-1-イル・ジメチルスルホニウム塩、4-ニトロナフタレン-1-イル・ジエチルスルホニウム塩、4-メチルナフタレン-1-イル・ジメチルスルホニウム塩、4-メチルナフタレン-1-イル・ジエチルスルホニウム塩、4-ヒドロキシナフタレン-1-イル・ジメチルスルホニウム塩、4-ヒドロキシナフタレン-1-イル・ジエチルスルホニウム塩等のナフタレン-1-イル・ジアルキルスルホニウム塩；

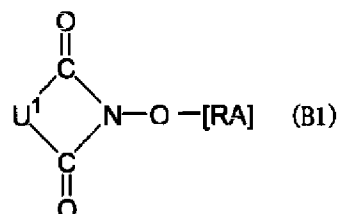
【0105】1-(4-ヒドロキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウム塩、1-(4-メトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウム塩、1-(4-エトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウム塩、1-(4-*n*-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウム塩、1-(4-メトキシメトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウム塩、1-(4-エトキシメトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウム塩、1-[4-(1-メトキシエトキシ)ナフタレン-

1-イル]テトラヒドロチオフェニウム塩、1-[4-(2-メトキシエトキシ)ナフタレン-1-イル]テトラヒドロチオフェニウム塩、1-(4-メトキシカルボニルオキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウム塩、1-(4-エトキシカルボニルオキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウム塩、1-(4-*n*-ブトキシカルボニルオキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウム塩、1-(4-*i*-ブトキシカルボニルオキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウム塩、1-(4-*n*-ブトキシカルボニルオキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウム塩、1-[4-(2-テトラヒドロフランイルオキシ)ナフタレン-1-イル]テトラヒドロチオフェニウム塩、1-[4-(2-テトラヒドロピラニルオキシ)ナフタレン-1-イル]テトラヒドロチオフェニウム塩、1-(4-ベンジルオキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウム塩、4-(4-*n*-ブトキシナフタレン-1-イル)-4-チオニアトリシクロ[5, 2, 1, 0^{2,6}]デカン塩、(4-エトキシナフタレン-1-イル)-4-チオニアトリシクロ[5, 2, 1, 0^{2,6}]デカン塩、1-[4-(ビスクロ[2, 2, 1]ヘプタン-2-イル)オキシナフタレン-1-イル]テトラヒドロチオフェニウム塩、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウム塩、1-(3, 5-ジメチル-4-エトキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウム塩、1-(3, 5-ジメチル-4-*n*-ブトキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウム塩等のアリールチオフェニウム塩等を挙げることができる。

【0106】前記スルホンイミド化合物としては、例えば、下記一般式(B1)で表される化合物を挙げることができる。

【0107】

【化14】



〔一般式(B1)において、[RA]は前記式(BA-1)～(BA-4)で表される何れかの酸の残基を示し、それが解離したとき式(BA-1)～(BA-4)で表される酸を生成する基であり、U¹は2価の有機基を示す。〕

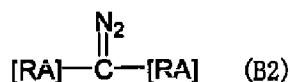
【0108】一般式(B1)で表される化合物は、一般式(B1)中の[RA]基を水素原子で置換した化合物(以下、「母核化合物(B1)」という。)と前記式(BA-1)～(BA-4)で表される酸の残基とがスルホニル

結合あるいはカルボニル結合を介して結合した構造を有する化合物である。母核化合物(B1)としては、例えば、N-ヒドロキシスクシンイミド、N-ヒドロキシジフェニルマレイミド、N-ヒドロキシビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-ヒドロキシ-7-オキサビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-ヒドロキシビシクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、N-ヒドロキシナフチルイミド、N-ヒドロキシフタルイミド等を挙げることができる。

【0109】前記スルホン化合物としては、例えば、 β -ケートスルホン、 β -スルホニルスルホンや、これらの α -ジアゾ化合物等を挙げることができる。スルホン酸エステル化合物としては、例えば、アルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート等を挙げることができる。前記ジスルホニルジアゾメタン化合物としては、例えば、下記一般式(B2)で表される化合物を挙げることができる。

【0110】

【化15】

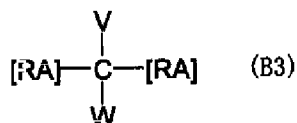


〔一般式(B2)において、各[RA]は相互に独立に前記一般式(B1)における[RA]と同義である。〕

【0111】前記ジスルホニルメタン化合物としては、例えば、下記一般式(B3)で表される化合物を挙げることができる。

【0112】

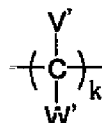
【化16】



〔一般式(B3)において、各[RA]は相互に独立に前記一般式(B1)における[RA]と同義であり、VおよびWは少なくとも一方がアリール基であるか、あるいはVとWが相互に連結して少なくとも1個の不飽和結合を有する単環構造または多環構造を形成しているか、あるいはVとWが相互に連結して下記式

【0113】

【化17】



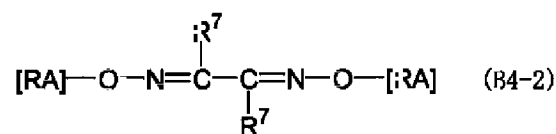
(但し、V'およびW'は相互に同一でも異なってもよく、かつ複数存在するV'およびW'は相互に同一でも

異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはアラルキル基を示すか、あるいは同一のもしくは異なる炭素原子に結合したV'とW'が相互に連結して炭素単環構造を形成しており、kは2~10の整数である。)で表される基を形成している。〕

【0114】前記オキシムスルホネート化合物としては、例えば、下記一般式(B4-1)または一般式(B4-2)で表される化合物を挙げることができる。

【0115】

【化18】



〔一般式(B4-1)および一般式(B4-2)において、各[RA]は相互に独立に前記一般式(B1)における[RA]と同義であり、各R⁷は相互に独立に1個の有機基を示す。〕

【0116】一般式(B4-1)および一般式(B4-2)において、R⁷の具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、フェニル基、トシル基等を挙げることができる。

【0117】前記ヒドラジンスルホネート化合物としては、例えば、ビス(ベンゼン)スルホニルヒドラジン、ビス(p-トルエン)スルホニルヒドラジン、ビス(トリフルオロメタン)スルホニルヒドラジン、ビス(ノナフルオロ-n-ブタン)スルホニルヒドラジン、ビス(n-プロパン)スルホニルヒドラジン、ベンゼンスルホニルヒドラジン、p-トルエンスルホニルヒドラジン、トリフルオロメタンスルホニルヒドラジン、ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルヒドラジン、n-プロパンスルホニルヒドラジン、トリフルオロメタンスルホニル・p-トルエンスルホニルヒドラジン等を挙げることができる。

【0118】好ましい酸発生剤(B)の具体例としては、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2-(ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2-(5-ヒドロキシビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2-(6-ヒドロキシビシクロ[2.

2. 1] ヘプタン-2-イル) -1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2- (テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}] ドデカン-4-イル) -1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2- (9-ヒドロキシテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}] ドデカン-4-イル) -1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2- (10-ヒドロキシテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}] ドデカン-4-イル) -1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、

【0119】ジフェニルヨードニウムN, N-ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミデート、ジフェニルヨードニウムN, N-ビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミデート、ジフェニルヨードニウムN, N-ビス(ヘプタフルオロ-n-プロパンスルホニル)イミデート、ジフェニルヨードニウムN, N-ビス(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニル)イミデート、ジフェニルヨードニウムベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム10-カンファースルホネート。

【0120】ビス(4-*tert*-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-*tert*-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、ビス(4-*tert*-ブチルフェニル)ヨードニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、ビス(4-*tert*-ブチルフェニル)ヨードニウム2-(ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、ビス(4-*tert*-ブチルフェニル)ヨードニウム2-(5-ヒドロキシビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、ビス(4-*tert*-ブチルフェニル)ヨードニウム2-(6-ヒドロキシビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、ビス(4-*tert*-ブチルフェニル)ヨードニウム2-(テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、ビス(4-*tert*-ブチルフェニル)ヨードニウム2-(9-ヒドロキシテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、ビス(4-*tert*-ブチルフェニル)ヨードニウム2-(10-ヒドロキシテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート。

【0121】ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニ

ウムN, N-ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミデート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムN, N-ビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミデート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムN, N-ビス(ヘptaフルオロ-n-プロパンスルホニル)イミデート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムN, N-ビス(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニル)イミデート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムベンゼンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゼンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム10-カンファースルホネート。

【0122】トリフェニルスルホニウムトリフルオロメ
タンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフル
オロ-n-ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニ
ウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、トリフ
ェニルスルホニウム2-(ビシクロ[2.2.1]ヘプ
タン-2-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエ
タンスルホネート、トリフェニルスルホニウム2-(5
-ヒドロキシビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イ
ル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネ
ート、トリフェニルスルホニウム2-(6-ヒドロキシ
ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)-1,
1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、トリ
フェニルスルホニウム2-(テトラシクロ[6.2.
1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル)-1, 1,
2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、トリフェ
ニルスルホニウム2-(9-ヒドロキシテトラシクロ[
6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル)-1, 1, 2, 2-テ
トラフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスル
ホニウム2-(10-ヒドロキシテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.
0^{2,7}]ドデカン-4-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエ
タンスルホネート、

【0123】トリフェニルスルホニウムN、N-ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミデート、トリフェニルスルホニウムN、N-ビス（ペンタフルオロエタンスルホニル）イミデート、トリフェニルスルホニウムN、N-ビス（ヘプタフルオロ-n-プロパンスルホニル）イミデート、トリフェニルスルホニウムN、N-ビス（ノナフルオロ-n-ブタンスルホニル）イミデート、トリフェニルスルホニウムベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム2，4-ジフルオロベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム2，3，4，5，6-ペンタフルオロベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム2，3，4，5，6-ペンタフルオロベンゼン

【0127】1-〔2-(ナフタレン-1-イル)-2-
-オキソエチル〕テトラヒドロチオフェニウムN, N-
ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミデート、1-
〔2-(ナフタレン-1-イル)-2-オキソエチル〕
テトラヒドロチオフェニウムN, N-ビス(ペンタ
フルオロエタンスルホニル)イミデート、1-〔2-

(ナフタレン-1-イル)-2-オキシエチル〕テトラヒドロチオフェニウムN, N-ビス(ヘプタフルオロ-n-プロパンスルホニル)イミデート、1-[2-(ナフタレン-1-イル)-2-オキシエチル〕テトラヒドロチオフェニウムN, N-ビス(ノナフルオロ-n-ブタンズルホニル)イミデート、1-[2-(ナフタレン-1-イル)-2-オキシエチル〕テトラヒドロチオフェニウムベンゼンスルホネート、1-[2-(ナフタレン-1-イル)-2-オキシエチル〕テトラヒドロチオフェニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、1-[2-(ナフタレン-1-イル)-2-オキシエチル〕テトラヒドロチオフェニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、1-[2-(ナフタレン-1-イル)-2-オキシエチル〕テトラヒドロチオフェニウム2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゼンスルホネート、1-[2-(ナフタレン-1-イル)-2-オキシエチル〕テトラヒドロチオフェニウム10-カンファースルホネート、

【0128】1-(4-ヒドロキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフエニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(4-ヒドロキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフエニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1-(4-ヒドロキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフエニウム2-(ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-(4-ヒドロキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフエニウム2-(5-ヒドロキシビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-(4-ヒドロキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフエニウム2-(6-ヒドロキシビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-(4-ヒドロキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフエニウム2-(テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-(4-ヒドロキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフエニウム2-(9-ヒドロキシテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-(4-ヒドロキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフエニウム2-(10-ヒドロキシテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、

【0129】1-(4-ヒドロキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムN, N-ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミデート、1-(4-ヒドロキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムN, N-ビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)

イミデート、1-(4-ヒドロキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムN,N-ビス(ヘプタフルオロ-n-プロパンシルホネート)イミデート、1-(4-ヒドロキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムN,N-ビス(ノナフルオロ-n-ブタンシルホネート)イミデート、1-(4-ヒドロキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムベンゼンシルホネート、ジフェニルヨードニウム4-トリフルオロメチルベンゼンシルホネート、1-(4-ヒドロキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウム2,4-ジフルオロベンゼンシルホネート、1-(4-ヒドロキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウム2,3,4,5,6-ペンタフルオロベンゼンシルホネート、1-(4-ヒドロキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウム10-カンファースルホネート。

【0130】1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフエニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフエニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフエニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフエニウム2-(ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフエニウム2-(5-ヒドロキシビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフエニウム2-(6-ヒドロキシビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフエニウム2-(テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフエニウム2-(9-ヒドロキシテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフエニウム2-(10-ヒドロキシテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、

【0131】1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフエニウムN, N-ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミデート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフ

フェニウムN, N-ビス（ペンタフルオロエタンスルホン
 酸）イミデート、1-（4-n-ブトキシナフタレン-
 1-イル）テトラヒドロチオフェニウムN, N-ビス
 （ヘプタフルオロ-n-プロパンスルホン酸）イミデート、
 1-（4-n-ブトキシナフタレン-1-イル）テ
 トラヒドロチオフェニウムN, N-ビス（ノナフルオロ
 -n-ブタンスルホン酸）イミデート、1-（4-n-
 ブトキシナフタレン-1-イル）テトラヒドロチオフェ
 ニウムベンゼンスルホン酸、1-（4-n-ブトキシ
 ナフタレン-1-イル）テトラヒドロチオフェニウム4
 -トリフルオロメチルベンゼンスルホン酸、1-（4
 -n-ブトキシナフタレン-1-イル）テトラヒドロチ
 オフェニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホン酸
 、1-（4-n-ブトキシナフタレン-1-イル）テ
 トラヒドロチオフェニウム2, 3, 4, 5, 6-ペンタ
 フフルオロベンゼンスルホン酸、1-（4-n-ブトキシ
 ナフタレン-1-イル）テトラヒドロチオフェニウム
 10-カンファースルホン酸、

【0132】(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) - 4-チオニアトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカントリフルオロメタンスルホネート、(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) - 4-チオニアトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカンノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) - 4-チオニアトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカンパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) - 4-チオニアトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン2-(ビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) - 4-チオニアトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン2-(5-ヒドロキシビスシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) - 4-チオニアトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン2-(6-ヒドロキシビスシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) - 4-チオニアトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン2-(6-ヒドロキシビスシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) - 4-チオニアトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン2-(9-ヒドロキシテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) - 4-チオニアトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン2-(9-ヒドロキシテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) - 4-チオニアトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン2-(10-ヒドロキシテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]

^{2,7}] ドデカン-4-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、

【0133】(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)-4-チオニアトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカンN, N-ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミデート、(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)-4-チオニアトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカンN, N-ビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミデート、(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)-4-チオニアトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカンN, N-ビス(ヘプタフルオロ-n-プロパンスルホニル)イミデート、(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)-4-チオニアトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカンN, N-ビス(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニル)イミデート、(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)-4-チオニアトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカンベンゼンスルホネート、(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)-4-チオニアトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)-4-チオニアトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)-4-チオニアトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゼンスルホネート、(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)-4-チオニアトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン10-カンファースルホネート、

【0134】1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウム2-(ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウム2-(5-ヒドロキシビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウム2-(6-ヒドロキシビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウム2-(テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-

(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウム2-(9-ヒドロキシテトラシクロ[6.2.1.^{1,3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウム2-(10-ヒドロキシテトラシクロ[6.2.1.^{1,3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート

【0135】1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフエニウムN,N-ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミデート、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフエニウムN,N-ビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミデート、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフエニウムN,N-ビス(ヘptaフルオロ-n-プロパンスルホニル)イミデート、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフエニウムN,N-ビス(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニル)イミデート、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフエニウムベンゼンスルホネート、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフエニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフエニウム2,4-ジフルオロベンゼンスルホネート、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフエニウム2,3,4,5,6-ペンタフルオロベンゼンスルホネート、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフエニウム10-カンファースルホネート。

【0136】1-(3, 5-ジメチル-4-ブトキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ブトキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ブトキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ブトキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウム2-(ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ブトキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウム2-(5-ヒドロキシビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ブトキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウム2-(6-ヒドロキシビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-(3, 5-

ジメチル-4-ブトキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム2-(テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-(3,5-ジメチル-4-ブトキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム2-(9-ヒドロキシテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-(3,5-ジメチル-4-ブトキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム2-(10-ヒドロキシテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、

【0137】1-(3, 5-ジメチル-4-ブトキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムN, N-ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミデート、1-(3, 5-ジメチル-4-ブトキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムN, N-ビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミデート、1-(3, 5-ジメチル-4-ブトキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムN, N-ビス(ヘptaフルオロ-n-ブタンズルホニル)イミデート、1-(3, 5-ジメチル-4-ブトキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムN, N-ビス(ノナフルオロ-n-ブタンズルホニル)イミデート、1-(3, 5-ジメチル-4-ブトキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムベンゼンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ブトキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ブトキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ブトキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウム2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゼンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ブトキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウム10-カンファースルホネート、

【0138】N-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(パーフルオロ-n-オクタンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-[2-(ビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホニルオキシ]スクシンイミド、N-[2-(5-ヒドロキシビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホニルオキシ]スクシンイミド、N-[2-(6-ヒドロキシビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホニルオキシ]スクシンイミド、N-[2-(テトラシクロ[6.2.1.1.1^{3,6}.0^{2,7}])ドデカン-4-イル)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホニルオキシ]スクシンイミド、N-[2-(9-ヒドロキシテトラシクロ[6.

2. 1. 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカン-4-イル) -1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホニルオキシ] スクシンイミド、N-〔2-(10-ヒドロキシテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカン-4-イル) -1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホニルオキシ] スクシンイミド、N-(ベンゼンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N-(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N-(2, 4-ジフルオロベンゼンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N-(2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゼンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ) スクシンイミド、

【0139】N-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ) ビシクロ[2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ) ビシクロ[2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(パーフルオロ-n-オクタンスルホニルオキシ) ビシクロ

[2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-〔2-(ビシクロ[2. 2. 1] ヘプタン-2-イル) -1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホニルオキシ] ビシクロ[2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-〔2-(5-ヒドロキシビシクロ[2. 2. 1] ヘプタン-2-イル) -1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホニルオキシ] ビシクロ[2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-〔2-(6-ヒドロキシビシクロ[2. 2. 1] ヘプタン-2-イル) -1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホニルオキシ] ビシクロ[2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-〔2-(テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカン-4-イル) -1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホニルオキシ] ビシクロ[2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-〔2-(9-ヒドロキシテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカン-4-イル) -1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホニルオキシ] ビシクロ[2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(ベンゼンスルホニルオキシ) ビシクロ[2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) ビシクロ

[2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2, 4-ジフルオロベンゼンスルホニルオキシ) ビシクロ[2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゼンスルホニルオキシ) ビシクロ[2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)

シ) ビシクロ[2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、

【0140】N-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ) -7-オキサビシクロ[2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ) -7-オキサビシクロ[2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(パーフルオロ-n-オクタンスルホニルオキシ) -7-オキサビシクロ[2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-〔2-(ビシクロ[2. 2. 1] ヘプタン-2-イル) -1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホニルオキシ] -7-オキサビシクロ[2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-〔2-(5-ヒドロキシビシクロ[2. 2. 1] ヘプト-2-イル) -1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホニルオキシ] -7-オキサビシクロ[2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-〔2-(6-ヒドロキシビシクロ[2. 2. 1] ヘプト-2-イル) -1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホニルオキシ] -7-オキサビシクロ[2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-〔2-(9-ヒドロキシテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカン-4-イル) -1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホニルオキシ] -7-オキサビシクロ[2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-〔2-(10-ヒドロキシテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカン-4-イル) -1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホニルオキシ] -7-オキサビシクロ[2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(ベンゼンスルホニルオキシ) -7-オキサビシクロ[2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) -7-オキサビシクロ[2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2, 4-ジフルオロベンゼンスルホニルオキシ) -7-オキサビシクロ[2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゼンスルホニルオキシ) -7-オキサビシクロ[2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ) -7-オキサビシクロ[2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド等を挙げることができる。

【0141】これらの酸発生剤(B)のうち、さらに好

ましくは、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2-（ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン-2-イル）-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2-（テトラシクロ〔6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}〕ドデカン-4-イル）-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムN, N-ビス（ノナフルオロ-n-ブタンスルホニル）イミデート、ジフェニルヨードニウム10-カンファースルホネート、ビス（4-ト-ブチルフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス（4-ト-ブチルフェニル）ヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ビス（4-ト-ブチルフェニル）ヨードニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、ビス（4-ト-ブチルフェニル）ヨードニウム2-（ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン-2-イル）-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、ビス（4-ト-ブチルフェニル）ヨードニウム2-（テトラシクロ〔6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}〕ドデカン-4-イル）-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、ビス（4-ト-ブチルフェニル）ヨードニウムN, N-ビス（ノナフルオロ-n-ブタンスルホニル）イミデート、ビス（4-ト-ブチルフェニル）ヨードニウム10-カンファースルホネート、

【0142】トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム2-（ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン-2-イル）-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム2-（テトラシクロ〔6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}〕ドデカン-4-イル）-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムN, N-ビス（ノナフルオロ-n-ブタンスルホニル）イミデート、トリフェニルスルホニウム10-カンファースルホネート、1-（4-n-ブトキシナフタレン-1-イル）テトラヒドロチオフエニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-（4-n-ブトキシナフタレン-1-イル）テトラヒドロチオフエニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-（4-n-ブトキシナフタレン-1-イル）テトラヒドロチオフエニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1-（4-n-ブトキシナフタレン-1-イル）テトラヒドロチオフエニウム2-（ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン-2-イル）-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-（4-n-ブトキシナフタレン-1-イル）テトラヒドロチ

オフエニウム2-（テトラシクロ〔6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}〕ドデカン-4-イル）-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-（4-n-ブトキシナフタレン-1-イル）テトラヒドロチオフエニウムN, N-ビス（ノナフルオロ-n-ブタンスルホニル）イミデート、1-（4-n-ブトキシナフタレン-1-イル）テトラヒドロチオフエニウム10-カンファースルホネート、

【0143】1-（3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル）テトラヒドロチオフエニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-（3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル）テトラヒドロチオフエニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-（3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル）テトラヒドロチオフエニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1-（3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル）テトラヒドロチオフエニウム2-（ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン-2-イル）-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-（3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル）テトラヒドロチオフエニウム2-（テトラシクロ〔6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}〕ドデカン-4-イル）-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-（3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル）テトラヒドロチオフエニウムN, N-ビス（ノナフルオロ-n-ブタンスルホニル）イミデート、1-（3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル）テトラヒドロチオフエニウム10-カンファースルホネート、N-（トリフルオロメタンスルホニルオキシ）スクシンイミド、N-（ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ）スクシンイミド、N-（パーフルオロ-n-オクタンスルホニルオキシ）スクシンイミド、N-〔2-（ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン-2-イル）-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホニルオキシ〕スクシンイミド、N-〔2-（テトラシクロ〔6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}〕ドデカン-4-イル）-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホニルオキシ〕スクシンイミド、N-（10-カンファースルホニルオキシ）スクシンイミド、

【0144】N-（トリフルオロメタンスルホニルオキシ）ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-（ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ）ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-（パーフルオロ-n-オクタンスルホニルオキシ）ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-〔2-（ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン-2-イル）-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホニルオキシ〕ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-〔2-（テトラシクロ〔6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}〕ドデカ

ン-4-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホニルオキシ]ビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)ビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド等である。

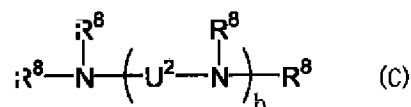
【0145】本発明の感放射線性樹脂組成物において、酸発生剤(B)は、単独または2種以上を混合して使用することができる。酸発生剤(B)の使用量は、レジストとしての感度および現像性を確保する観点から、重合体(A)100重量部に対して、好ましくは0.1~20重量部、さらに好ましくは0.1~7重量部である。この場合、酸発生剤(B)の使用量が0.1重量部未満では、レジストとしての感度および現像性が低下する傾向があり、一方10重量部を超えると、放射線に対する透明性が低下して、矩形のレジストパターンを得られ難くなる傾向がある。

【0146】-各種添加剤-

本発明の感放射線性樹脂組成物には、露光により酸発生剤(B)から生じる酸のレジスト被膜中における拡散現象を制御し、非露光領域における好ましくない化学反応を抑制する作用を有する酸拡散制御剤を配合することが好ましい。このような酸拡散制御剤を配合することにより、得られる感放射線性樹脂組成物の貯蔵安定性がさらに向上し、またレジストとしての解像度がさらに向上するとともに、露光から現像処理までの引き置き時間(PED)の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れた組成物が得られる。酸拡散制御剤としては、レジストパターンの形成工程中の露光や加熱処理により塩基性が変化しない含窒素有機化合物が好ましい。このような含窒素有機化合物としては、例えば、下記一般式(C)で表される化合物(以下、「酸拡散制御剤(C)」という。)を挙げることができる。

【0147】

【化19】



〔一般式(C)において、各R⁸は相互に独立に水素原子、直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、アリール基またはアラルキル基を示し、これらのアルキル基、アリール基およびアラルキル基は水酸基等の官能基で置換されていてもよく、U²は2価の有機基を示し、bは0~2の整数である。〕

【0148】酸拡散制御剤(C)において、b=0の化合物を「含窒素化合物(α)」とし、b=1~2の化合物を「含窒素化合物(β)」とする。また、窒素原子を3個以上有するポリアミノ化合物および重合体をまとめ

て「含窒素化合物(γ)」とする。さらに、酸拡散制御剤(C)以外の含窒素有機化合物としては、例えば、4級アンモニウムヒドロキシド化合物、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環化合物等を挙げることができる。

【0149】含窒素化合物(α)としては、例えば、n-ヘキシルアミン、n-ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、n-ノニルアミン、n-デシルアミン、シクロヘキシルアミン等のモノ(シクロ)アルキルアミン類；ジ-n-ブチルアミン、ジ-n-ペンチルアミン、ジ-n-ヘキシルアミン、ジ-n-ヘプチルアミン、ジ-n-オクチルアミン、ジ-n-ノニルアミン、ジ-n-デシルアミン、シクロヘキシルメチルアミン、ジシクロヘキシルアミン等のジ(シクロ)アルキルアミン類；トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-n-ペンチルアミン、トリ-n-ヘキシルアミン、トリ-n-ヘプチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-n-ノニルアミン、トリ-n-デシルアミン、シクロヘキシルジメチルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、トリシクロヘキシルアミン等のトリ(シクロ)アルキルアミン類；アニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、2, 6-ジメチルアニリン、2, 6-ジイソプロピルアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、ナフチルアミン等の芳香族アミン類を挙げることができる。

【0150】含窒素化合物(β)としては、例えば、エチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、1, 3-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼンテトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノジフェニルアミン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 4-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、1, 3-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、ビス(2-ジエチルアミノエチル)エーテル等を挙げることができる。含窒素化合物(γ)としては、例えば、ポリエチレンジアミン、ポリアリルアミン、2-ジメチルアミノエチルアクリルアミドの重合体等を挙げることができる。前記4級アンモニウムヒドロキシド化合物とし

ては、例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ n -プロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラ n -ブチルアンモニウムヒドロキシド等を挙げることができる。

【0151】前記アミド基含有化合物としては、例えば、 N - n -ブトキシカルボニル n -オクチルアミン、 N - n -ブトキシカルボニル n -ノニルアミン、 N - n -ブトキシカルボニル n -デシルアミン、 N - n -ブトキシカルボニルジシクロヘキシルアミン、 N - n -ブトキシカルボニル-1-アダマンチルアミン、 N - n -ブトキシカルボニル- N -メチル-1-アダマンチルアミン、 N , N - n -ブトキシカルボニル-1-アダマンチルアミン、 N , N - n -ブトキシカルボニル- N -メチル-1-アダマンチルアミン、 N - n -ブトキシカルボニル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、 N , N' - n -ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、 N , N , N' , N' -テトラ n -ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、 N , N' - n -ブトキシカルボニル-1, 7-ジアミノヘプタン、 N , N' - n -ブトキシカルボニル-1, 8-ジアミノオクタン、 N , N' - n -ブトキシカルボニル-1, 9-ジアミノノナン、 N , N' - n -ブトキシカルボニル-1, 10-ジアミノデカン、 N , N' - n -ブトキシカルボニル-1, 12-ジアミノドデカン、 N , N' - n -ブトキシカルボニル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、 N - n -ブトキシカルボニルベンズイミダゾール、 N - n -ブトキシカルボニル-2-メチルベンズイミダゾール、 N - n -ブトキシカルボニル-2-フェニルベンズイミダゾール等の N - n -ブトキシカルボニル基含有アミノ化合物のほか、ホルムアミド、 N -メチルホルムアミド、 N , N -ジメチルホルムアミド、アセトアミド、 N -メチルアセトアミド、 N , N -ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、ピロリドン、 N -メチルピロリドン等を挙げることができる。

【0152】前記ウレア化合物としては、例えば、尿素、メチルウレア、1, 1-ジメチルウレア、1, 3-ジメチルウレア、1, 1, 3, 3-テトラメチルウレア、1, 3-ジフェニルウレア、トリ n -ブチルチオウレア等を挙げることができる。前記含窒素複素環化合物としては、例えば、イミダゾール、4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール、2-フェニルベンズイミダゾール等のイミダゾール類；ピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4-エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、2-メチル-4-フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、4-ヒドロキシキノリン、8-

オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類；ピペラジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン等のピペラジン類のほか、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、3-ピペリジノ-1, 2-プロパンジオール、モルホリン、4-メチルモルホリン、1, 4-ジメチルピペラジン、1, 4-ジアザビスクロ[2, 2, 2]オクタン等を挙げることができる。

【0153】これらの酸拡散制御剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。酸拡散制御剤の配合量は、共重合体(A)100重量部に対して、通常、15重量部以下、好ましくは10重量部以下、さらに好ましくは5重量部以下である。この場合、酸拡散制御剤の配合量が15重量部を超えると、レジストとしての感度や露光部の現像性が低下する傾向がある。なお、酸拡散制御剤の配合量が0.001重量部未満であると、プロセス条件によっては、レジストとしてのパターン形状や寸法忠実度が低下するおそれがある。

【0154】また、本発明の感放射線性樹脂組成物には、ドライエッチング耐性、パターン形状、基板との接着性等をさらに改善する作用を示す添加剤を配合することができ、該添加剤は酸解離性基を有することができる。このような添加剤としては、例えば、アダマンタン-1-カルボン酸 n -ブチル、アダマンタン-1-カルボン酸 n -ブトキシカルボニルメチル、アダマンタン-1-カルボン酸 α -ブチロラクトンエステル、アダマンタン-1, 3-ジカルボン酸 n -ブチル、アダマンタン-1-酢酸 n -ブチル、アダマンタン-1-酢酸 n -ブトキシカルボニルメチル、アダマンタン-1, 3-ジ酢酸 n -ブチル、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(アダマンタン-1-イルカルボニルオキシ)ヘキサン等のアダマンタン誘導体類；デオキシコール酸 n -ブチル、デオキシコール酸 n -ブトキシカルボニルメチル、デオキシコール酸2-エトキシエチル、デオキシコール酸2-シクロヘキシルオキシエチル、デオキシコール酸3-オキシシクロヘキシル、デオキシコール酸テトラヒドロピラニル、デオキシコール酸メバロノラクトンエステル等のデオキシコール酸エステル類；リトコール酸 n -ブチル、リトコール酸 n -ブトキシカルボニルメチル、リトコール酸2-エトキシエチル、リトコール酸2-シクロヘキシルオキシエチル、リトコール酸3-オキシシクロヘキシル、リトコール酸テトラヒドロピラニル、リトコール酸メバロノラクトンエステル等のリトコール酸エステル類；アジピン酸ジメチル、アジピン酸ジエチル、アジピン酸時プロピル、アジピン酸 n -ブチル、アジピン酸 n -ブチル等のアルキルカルボン酸エステル類；等を挙げることができる。これらの添加剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。前記添加剤の配合量は、共重合体(A)100重量部に対して、通常、50重量部以下、好ましくは30

重量部以下である。この場合、該添加剤の配合量が50重量部を超えると、レジストとしての耐熱性が低下する傾向がある。

【0155】また、本発明の感放射線性樹脂組成物には、塗布性、現像性等を改良する作用を示す界面活性剤を配合することができる。前記界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレン*n*-オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン*n*-ノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のノニオン系界面活性剤のほか、以下商品名で、KP341（信越化学工業（株）製）、ポリフローNo. 75、同No. 95（共栄社化学（株）製）、エフトップEF301、同EF303、同EF352（トーケムプロダクツ（株）製）、メガファックスF171、同F173（大日本インキ化学工業（株）製）、フロラードFC430、同FC431（住友スリーエム（株）製）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、同SC-101、同SC-102、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC-106（旭硝子（株）製）等を挙げることができる。これらの界面活性剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。前記界面活性剤の配合量は、共重合体（A）と酸発生剤（B）との合計100重量部に対して、通常、2重量部以下である。

【0156】また、本発明の感放射線性樹脂組成物には、感度等を改良する作用を示す増感剤を配合することができる。好ましい増感剤としては、例えば、カルバゾール類、ベンゾフェノン類、ローズベンガル類、アントラセン類、フェノール類等を挙げることができる。これらの増感剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。増感剤の配合量は、共重合体（A）100重量部当たり、好ましくは50重量部以下である。さらに、前記以外の添加剤としては、ハレーション防止剤、接着助剤、保存安定化剤、消泡剤等を挙げることができる。

【0157】組成物溶液の調製

本発明の感放射線性樹脂組成物は、普通、その使用に際して、全固形分濃度が、通常、3～50重量%、好ましくは5～25重量%となるように、溶剤に溶解したのち、例えば孔径0.2μm程度のフィルターでろ過することによって、組成物溶液として調製される。前記組成物溶液の調製に使用される溶剤としては、例えば、2-ブタノン、2-ペンタノン、3-メチル-2-ブタノン、2-ヘキサノン、4-メチル-2-ペンタノン、3-メチル-2-ペンタノン、3,3-ジメチル-2-ブタノン、2-ヘプタノン、2-オクタノン等の直鎖状もしくは分岐状のケトン類；シクロペンタノン、3-メチ

ルシクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-メチルシクロヘキサノン、2,6-ジメチルシクロヘキサノン、イソホロン等の環状のケトン類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ*n*-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ*i*-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ*n*-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ*i*-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ*sec*-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ*tert*-ブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシプロピオン酸*n*-プロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸*i*-プロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸*n*-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸*i*-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸*sec*-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸*tert*-ブチル等の2-ヒドロキシプロピオン酸アルキル類；3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等の3-アルコキシプロピオン酸アルキル類のほか、

【0158】*n*-プロピルアルコール、*i*-プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール、シクロヘキサノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ*n*-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ*n*-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジ*n*-プロピルエーテル、ジエチレングリコールジ*n*-ブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ*n*-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ*n*-プロピルエーテル、トルエン、キシレン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酢酸メチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、酢酸エチル、酢酸*n*-プロピル、酢酸*n*-ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、*N*-メチルピロリドン、*N*,*N*-ジメチルホルムアミド、*N*,*N*-ジメチルアセトアミド、ベンジルエチルエーテル、ジ*n*-ヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリ

コールモノエチルエーテル、カプロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、しょう酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、 γ -ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等を挙げることができる。

【0159】これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができるが、中でも、直鎖状もしくは分岐状のケトン類、環状のケトン類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、2-ヒドロキシプロピオン酸アルキル類、3-アルコキシプロピオン酸アルキル類、 γ -ブチロラクトン等が好ましい。

【0160】レジストパターンの形成方法
本発明の感放射線性樹脂組成物は、特に化学増幅型レジストとして有用である。前記化学増幅型レジストにおいては、露光により酸発生剤(B)から発生した酸の作用によって、共重合体(A)中の酸解離性基が解離して、カルボキシル基を生じ、その結果、レジストの露光部のアルカリ現像液に対する溶解性が高くなり、該露光部がアルカリ現像液によって溶解、除去されることにより、ポジ型のレジストパターンが得られる。本発明の感放射線性樹脂組成物からレジストパターンを形成する際には、組成物溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布、スプレー塗布等の適宜の塗布手段によって、例えば、シリコンウエハー、アルミニウムで被覆されたウエハー等の基板上に塗布することにより、レジスト被膜を形成し、場合により予め加熱処理(以下、「PB」という。)を行ったのち、所定のレジストパターンを形成するように該レジスト被膜に露光する。その際に使用される放射線としては、例えば、紫外線、KrFエキシマレーザー(波長248nm)、ArFエキシマレーザー(波長193nm)、F₂エキシマレーザー(波長157nm)、EUV(極紫外線、波長13nm等)等の遠紫外線、電子線等の荷電粒子線、シンクロトロン放射線等のX線等を適宜選択して使用することができるが、これらのうち遠紫外線、電子線が好ましい。また、露光量等の露光条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成、各添加剤の種類等に応じて、適宜選定される。本発明においては、高精度の微細パターンを安定して形成するため、露光後に加熱処理(以下、「PEB」という。)を行うことが好ましい。このPEBにより、共重合体(A)中の酸解離性基の解離反応が円滑に進行する。PEBの加熱条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成によって変わるが、通常、30~200℃、好ましくは50~170℃である。

【0161】本発明においては、感放射線性樹脂組成物の潜在能力を最大限に引き出すため、例えば特公平6-12452号公報等に開示されているように、使用される基板上に有機系あるいは無機系の反射防止膜を形成しておくこともでき、また環境雰囲気中に含まれる塩基性不純物等の影響を防止するため、例えば特開平5-18

8598号公報等を開示されているように、レジスト被膜上に保護膜を設けることもでき、あるいはこれらの技術を併用することもできる。次いで、露光されたレジスト被膜を現像することにより、所定のレジストパターンを形成する。現像に使用される現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、けい酸ナトリウム、メタけい酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、エチルジメチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、コリン、1,8-ジアザビシクロ-[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ-[4.3.0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物の少なくとも1種を溶解したアルカリ性水溶液が好ましい。前記アルカリ性水溶液の濃度は、通常、10重量%以下である。この場合、アルカリ性水溶液の濃度が10重量%を超えると、非露光部も現像液に溶解するおそれがあり好ましくない。

【0162】また、前記アルカリ性水溶液からなる現像液には、有機溶媒を添加することもできる。前記有機溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、3-メチルシクロペンタノン、2,6-ジメチルシクロヘキサノン等の直鎖状、分岐状もしくは環状のケトン類；メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、i-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、1,4-ヘキサジオール、1,4-ヘキサジメチロール等のアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸i-アミル等のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類や、フェノール、アセトニルアセトン、ジメチルホルムアミド等を挙げることができる。これらの有機溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。有機溶媒の使用量は、アルカリ性水溶液に対して、100容量%以下が好ましい。この場合、有機溶媒の使用量が100容量%を超えると、現像性が低下して、露光部の現像残りが多くなるおそれがある。また、アルカリ性水溶液からなる現像液には、界面活性剤等を適量添加することもできる。なお、アルカリ性水溶液からなる現像液で現像したのちは、一般に、水で洗浄して乾燥する。

【0163】

【発明の実施の形態】以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものではない。ここで、部は、特記しない限り重量基準である。実施例および比較例における各測定・評価は、下記の要領で行った。

Mw: 東ソー(株)製GPCカラム(G2000HXL 2本、G3000HXL 1本、G4000HXL 1本)を用い、流量1.0ミリリットル/分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度40℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した。

放射線透過率: 組成物溶液を石英ガラス上にスピンコートにより塗布し、130℃に保持したホットプレート上で60秒間PBを行って形成した膜厚0.34μmのレジスト被膜について、波長193nmにおける吸光度から、放射線透過率を算出して、遠紫外線領域における透明性の尺度とした。

【0164】感度: ウエハー表面に膜厚820ÅのARC25(ブルワー・サイエンス(BrewerScience)社製)膜を形成したシリコンウエハー(ARC25)を用い、各組成物溶液を、基板上にスピンコートにより塗布し、ホットプレート上にて、表2に示す条件でPBを行って形成した膜厚0.34μmのレジスト被膜に、ニコン製ArFエキシマレーザー露光装置(開口数0.55)を用い、マスクパターンを介して、ArFエキシマレーザーを露光した。その後、表2に示す条件でPEBを行ったのち、2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により、25℃で60秒間現像し、水洗し、乾燥して、ボジ型のレジストパターンを形成した。このとき、線幅0.16μmのライン・アンド・スペースパターン(1L1S)を1対1の線幅に形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量を感度とした。

解像度: 最適露光量で解像される最小のレジストパターンの寸法を、解像度とした。

【0165】ドライエッチング耐性: 組成物溶液をシリコンウエハー上にスピンコートにより塗布し、乾燥して形成した膜厚0.5μmのレジスト被膜に対して、PMT社製ドライエッチング装置(Pinnacle8000)を用い、エッチングガスをCF₄とし、ガス流量75sccm、圧力2.5mTorr、出力2,500Wの条件でドライエッチングを行って、エッチング速度を測定し、比較例2に使用した共重合体からなる被膜のエッチング速度に対する相対値により、相対エッチング速度を評価した。エッチング速度が小さいほど、ドライエッチング耐性に優れることを意味する。

【0166】密着性: 線幅0.16μmの最適露光量において、線幅0.15μmでスペースのピッチが異なるライン・アンド・スペースパターン(1L/1S、1L/1.2S、1L/1.5S、1L/2S、1L/3S、1L/5S、1L/10S)を形成したとき、全てのパターンが基板に密着している場合を良好とし、何れか1つ以上のパターンが基板から剥離した場合を不良とした。

保存安定性: 調製直後の組成物溶液に対する線幅0.1

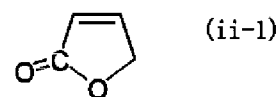
6μmの最適露光量をE(1)とし、該組成物溶液を室温(25℃)で1ヶ月間引き置いたのちに計測した線幅0.16μmの最適露光量をE(2)としたとき、E(2)/E(1) ≥ 0.95以上の場合を良好とし、E(2)/E(1) < 0.95の場合を不良とした。

【0167】合成例1

100ミリリットルの三口フラスコに、ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸1-メチルシクロペンチル17.19g(70モル%)、下記式(ii-1)で表される化合物(以下、「単量体(ii-1)」という。)2.81g(30モル%)、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)15.0gを入れ、さらにト-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネートの75重量%炭化水素系溶液(日本油脂(株)製)10.47gを入れて、1時間窒素バージした。その後、反応溶液を攪拌しながら120℃に保持して、6時間重合した。重合終了後、反応溶液を水冷することにより30℃以下に冷却して、PGMEA25gで希釈したのち、メタノール300g中へ投入し、析出した淡黄色粉末をろ別した。その後、ろ別した淡黄色粉末をメタノール100gと混合する洗浄処理を2回行ったのち、ろ別し、50℃にて17時間乾燥して、淡黄色粉末の樹脂9.02g(収率45.1重量%)を得た。この樹脂はMw5,000であり、¹³C-NMR測定により、ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸1-メチルシクロペンチルおよび単量体(ii-1)の共重合モル比が64/36の共重合体であることが確認された。この樹脂を共重合体(A-1)とする。図1に共重合体(A-1)の¹³C-NMRスペクトルを示す。また、共重合体(A-1)の赤外吸収スペクトル分析により、ラクトン構造が存在することを確認した。ラクトン構造中のカルボニル基の吸収: 1774cm⁻¹、エステル構造中のカルボニル基の吸収: 1724cm⁻¹であった。図2に共重合体(A-1)の赤外吸収スペクトルを示す。

【0168】

【化20】



(ii-1)

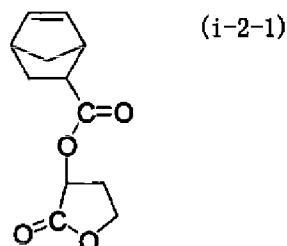
【0169】合成例2

100ミリリットルの三口フラスコに、ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸1-メチルシクロペンチル9.80g(40モル%)、単量体(ii-1)2.80g(30モル%)、下記式(i-2-1)で表される化合物(以下、「単量体(i-2-1)」という。)7.40g(30モル%)、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)15.0gを入れ、さらにト-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネートの75重量%炭化水素系溶液(日本油脂(株)

製) 10.47 gを入れて、1時間窒素パージした。その後、反応溶液を攪拌しながら120℃に保持して、6時間重合した。重合終了後、反応溶液を水冷することにより30℃以下に冷却して、PGMEA 25 gで希釈したのち、メタノール300 g中へ投入し、析出した淡黄色粉末をろ別した。その後、ろ別した淡黄色粉末をメタノール100 gと混合する洗浄処理を2回行ったのち、ろ別し、50℃にて17時間乾燥して、淡黄色粉末の樹脂10.24 g (収率51.2重量%)。この樹脂はMwが8,200であり、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸1-メチルシクロペンチル、単量体(ii-1)および単量体(i-2-1)の共重合モル比が39/29/32の共重合体であった。この樹脂を共重合体(A-2)とする。図3に共重合体(A-2)の¹³C-NMRスペクトルを示す。また、共重合体(A-2)の赤外吸収スペクトル分析により、ラクトン構造が存在することを確認した。ラクトン構造中のカルボニル基の吸収: 1788 cm⁻¹、エステル構造中のカルボニル基の吸収: 1736 cm⁻¹であった。図4に共重合体(A-2)の赤外吸収スペクトルを示す。

【0170】

【化21】



【0171】合成例3

100ミリリットルの三口フラスコに、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸1-メチルシクロペンチル11.54 g (55モル%)、5-ヒドロキシビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン1.05 g (10モル%)、単量体(i-2-1)7.41 g (35モル%)、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA) 15.0 gを入れ、さらにn-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネートの75重量%炭化水素系溶液(日本油脂(株)製) 10.47 gを入れて、1時間窒素パージした。その後、反応溶液を攪拌しながら120℃に保持して、6時間重合した。重合終了後、反応溶液を水冷することにより30℃以下に冷却して、PGMEA 25 gで希釈したのち、メタノール300 g中へ投入し、析出した淡黄色粉末をろ別した。その後、ろ別した淡黄色粉末をメタノール100 gと混合する洗浄処理を2回行ったのち、ろ別し、50℃にて17時間乾燥して、淡黄色粉末の樹脂8.48 g (収率42.4重量%)。この樹脂はMwが8,100であり、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸1-メチルシクロペンチル、5-ヒドロキ

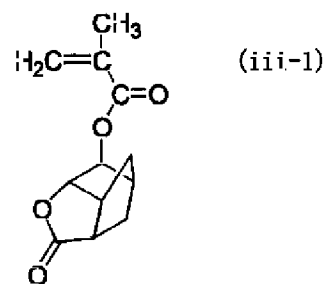
シビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンおよび単量体(i-2-1)の共重合モル比が52/9/39の共重合体であった。この樹脂を共重合体(a-1)とする。

【0172】合成例4

メタクリル酸2-メチルアダマンタン-2-イル50.55 g (50モル%)、メタクリル酸3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル25.49 g (25モル%)、下記式(iii-1)で表される化合物(以下、「単量体(iii-1)」という。) 23.97 g (25モル%)を2-ブタノン200 gに溶解し、さらにアゾビスイソ吉草酸メチル3.97 gを添加した単量体溶液を準備した。別に、2-ブタノン100 gを入れた1,000ミリリットルの三口フラスコを30分間窒素パージしたのち、攪拌しながら80℃に加熱して、前記単量体溶液を滴下漏斗を用い、10ミリリットル/5分速度で滴下した。滴下開始時を重合開始時点とし、重合を5時間実施した。重合終了後、反応溶液を水冷して30℃以下に冷却したのち、メタノール2,000 g中へ投入し、析出した白色粉末をろ別した。その後、ろ別した白色粉末をメタノール400 gと混合する洗浄操作を2回行ったのち、ろ別し、50℃にて17時間乾燥して、白色粉末状の樹脂74 g (収率74重量%)を得た。この樹脂は、Mwが9,800であり、メタクリル酸2-メチルアダマンタン-2-イル、メタクリル酸3-ヒドロキシアダマンタン-1-イルおよび単量体(iii-1)の共重合モル比が45.2/25.6/29.2の共重合体であった。この樹脂を共重合体(a-2)とする。

【0173】

【化22】



【0174】合成例5

ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸1-メチルシクロペンチル25.93 g、無水マレイン酸16.49 g、5-n-ブチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン7.58 g、酢酸n-ブチル50 gを、窒素雰囲気下で混合して均一溶液としたのち、アゾビスイソ吉草酸ジメチル4.41 gを加えて、70℃にて6時間重合した。重合終了後、反応溶液を冷却し、酢酸n-ブチル100 gを加えて均一溶液としたのち、n-ヘプタン500 g中へ投入し、析出した樹脂をろ別して、洗浄し、真空乾燥することにより、樹脂40 g (収率80重量%)を得た。この樹脂は、Mwが6,600であり、¹³C-NMR測定により、ビシクロ

〔 2. 2. 1 〕ヘプト-2-エン-5-カルボン酸1-メチルシクロペンチル、無水マレイン酸および5-n-ブチルビシクロ〔 2. 2. 1 〕ヘプト-2-エンの共重合モル比が32. 5/51. 2/16. 3の共重合体であった。この樹脂を共重合体 (a-3) とする。

【 0175 】実施例1および比較例1~3

表1に示す成分からなる各組成物溶液について、各種評価を行った。評価結果を表3に示す。表1における共重合体 (A-1) および共重合体 (a-1) ~ (a-3) 以外の成分は、以下のとおりである。

酸発生剤 (B)

B-1: 1-(4-n-ブトキシナフタレン-2-イル)

テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタン
スルホネート

酸拡散制御剤 (C)

C-1: N-tert-ブトキシカルボニル-2-フェニルベン
ズイミダゾール

溶剤

E-1: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテ
ート

E-2: 2-ヘプタノン

【 0176 】

【 表1 】

表 1

	共重合体 (部)	酸発生剤 (B) (部)	酸拡散制御剤 (C) (部)	溶剤 (部)
実施例1	A-2 (100)	B-1 (5)	C-1 (0.3)	E-1 (600)
比較例1	a-1 (100)	B-1 (5)	C-1 (0.3)	E-1 (600)
比較例2	a-2 (100)	B-1 (5)	C-1 (0.3)	E-2 (600)
比較例3	a-3 (100)	B-1 (5)	C-1 (0.3)	E-2 (600)

【 0177 】

【 表2 】

表 2

	レジスト被膜 の膜厚 (μm)	基板の種類	P B		PEB	
			温度 ($^{\circ}\text{C}$)	時間 (秒)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	時間 (秒)
実施例1	0.34	ARC25	130	90	130	90
比較例1	0.34	ARC25	130	90	130	90
比較例2	0.34	ARC25	130	90	130	90
比較例3	0.34	ARC25	130	90	130	90

【 0178 】

【 表3 】

表 3

	放射線透過 率(193nm) (%)	感 度 (J/m^2)	解像度 (μm)	ドライエッ チング耐性	密着性	保存安定性
実施例1	71	222	0.13	0.9	良好	良好
比較例1	72	259	0.13	0.9	不良	良好
比較例2	70	224	0.13	1.2	良好	良好
比較例3	68	232	0.13	1.0	良好	不良

【 0179 】

【 発明の効果 】本発明の共重合体 (A) を含有する感放射線性樹脂組成物は、活性放射線、特にArFエキシマレーザー (波長193nm) に代表される遠紫外線に感

応する化学増幅型レジストとして、放射線に対する透明性が高く、かつ感度、解像度等に優れ、またパターン形状も良好であり、レジストとして十分な基本特性を有するとともに、第一に、ノルボルナン骨格の含有比率が高

いため、ドライエッチング時のエッチング速度が従来のメタクリル系樹脂を用いたレジストに比べて小さく、かつエッチング後の表面平滑性も優れており、第二に、主鎖にラクトン骨格を有するため、ノルボルネン系繰返し単位のみからなる付加重合系樹脂を用いたレジストに比べて、レジストとしての基板への密着性や現像性が著しく向上し、第三に、主鎖に無水マレイン酸に由来するような酸無水物構造をもたないため、ノルボルネンと無水マレイン酸との交互共重合系樹脂ないしそれに類する樹脂を用いたレジストのように水分による酸無水物構造の開環により促進されるレジストの経時的な劣化を来すことがないため、保存安定性に優れている。したがって、本発明の感放射線性樹脂組成物は、現在一般に用いられているArFレジスト組成物の樹脂成分（（メタ）

アクリル系、交互重合系、付加重合系）の欠点を克服することができ、今後さらに微細化が進むと予想される半導体デバイスの製造に極めて好適に使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】合成例1で得た共重合体の ^{13}C -NMRスペクトルを示す図である。

【図2】合成例1で得た共重合体の赤外吸収スペクトルを示す図である。

【図3】合成例2で得た共重合体の ^{13}C -NMRスペクトルを示す図である。

【図4】合成例2で得た共重合体の赤外吸収スペクトルを示す図である。

【図1】

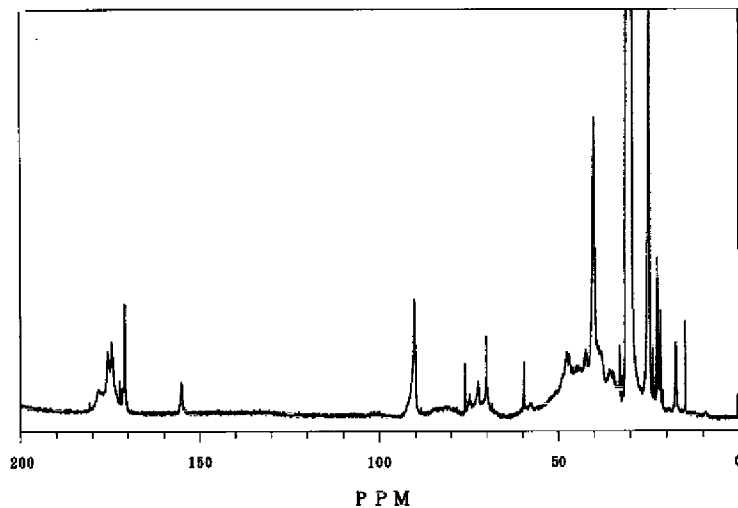


図 1

【図2】

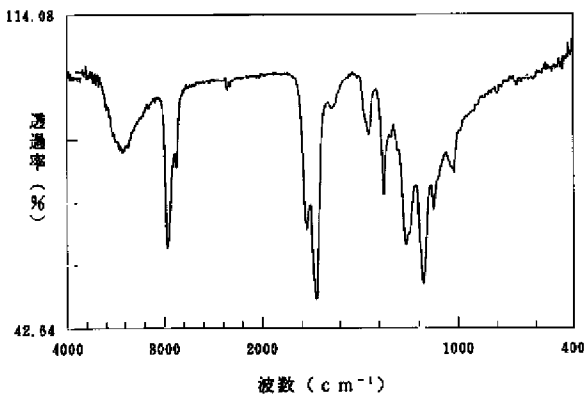


図 2

【図4】

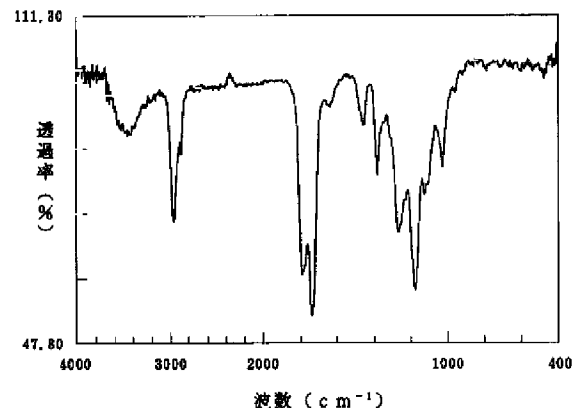
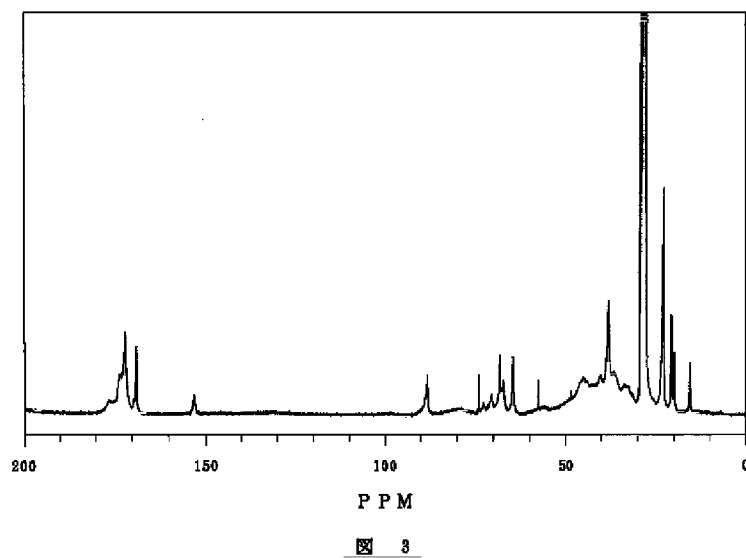


図 4

【図3】



フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA03 AA04 AA09
AA11 AA14 AB16 AC04 AC08
AD03 BE00 BE10 BG00 CB08
CB41 CB55 CB56 FA17
4J015 BA05 BA06 BA07 BA08 BA10
BA11
4J100 AR09P AR11P AR32Q BA02P
BA03P BA05P BA05Q BA06Q
BA11P BA11Q BA15P BA16P
BA20P BC02P BC03P BC04P
BC07P BC08P BC09P BC53P
CA04 CA05 DA01 DA04 DA28
DA61 FA03 FA19 JA01 JA03
JA32 JA38